Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in Wasser

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard - Karls - Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Müller

aus Berlin

1965

8333

Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in Wasser

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard - Karls - Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Müller

aus Berlin

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1965

Dekan: Prof. Dr. Dr. G. Weitzel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Haussühl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Frhr. v. Engelhardt

Inhalt

		Seite
A)	Einleitung	4
B)	Messmethode, Apparatur und Material	5
C)	Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in Wasser	9
	I) Messergebnisse	9
	II) Diskussion	15
	a) Alkalihalogenide vom NaCl-Typ	22
	b) Alaune	23
	c) Strontiumnitrat, Bariumnitrat und Bleinitrat	27
	d) Einfach gebaute Ionenkristalle und Kristalle mit organischen Bausteinen oder Kristallwasser	27
D)	Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit durch Fremdstoffe	31
	I) Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von Alkalihalogeniden durch Fremdstoffe	36
	II) Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von Kaliumdihydrogenphosphat durch Fremdstoffe	40
E)	Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit	42
	I) Strontiumformiat-Dihydrat	44
	II) Calciumformiat	51
	III) Guanidinaluminiumsulfat-Hexahydrat, Kaliumaluminiumsulfat-Dodekahydrat, Ammoniumaluminiumsulfat-Dodekahydrat, Taurin, d-Weinsäure, Saccharose, Kaliumsulfat, Calciumdithionat-Tetrahydrat, Kaliumdihydrogenphosphat und Natriumbromat	58
F)	Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit	63
G)	Zusammenfassung	74
H)	Literatur	77

A) Einleitung.

Vermögen und Neigung eines Festkörpers, sich in einer Flüssigkeit aufzulösen, wird durch seine Löslichkeit und die Geschwindigkeit, mit welcher die Auflösung erfolgt, gekennzeichnet. Während die Löslichkeit seit langem zur Beschreibung und analytischen Bestimmung chemischer Substanzen herangezogen wird, ist über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten verhältnismässig wenig bekannt geworden. Insbesondere fehlen bisher allgemeinere Erkenntnisse über den Zusammenhang von Struktur, chemischem Bestand und Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Auflösungsgeschwindigkeit von Einkristallen in Wasser. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird als die Zahl der Mole definiert, die von 100 ml Wasser in einer bestimmten Zeit bei festen Versuchsbedingungen vom Kristall abgelöst wird. Um einen Überblick über das Auflösungsverhalten von Kristallen zu gewinnen, wurde die Auflösungsgeschwindigkeit von 38 Kristallen verschiedener chemischer Zusammensetzung gemessen. Es war zu prüfen, wie sich Löslichkeit und Kristalleigenschaften, z.B. die Gitterenergie, auf die Auflösungsgeschwindigkeit auswirken. Weiterhin wurde untersucht, ob sich einfach gebaute Ionenkristalle in ihrem Auflösungsverhalten von Kristallen mit komplizierteren Gitterstrukturen unterscheiden. Seit langem bekannte Einflüsse von geringen Fremdstoffkonzentrationen in der Mutterlauge auf Tracht und Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen regten

analoge Untersuchungen für den Auflösungsvorgang an. Es wurde daher von einigen Kristallen die Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser mit Fremdstoffzusatz gemessen. Bei Kristallen, die eine Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit zeigten, war der Zusammenhang zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit zu prüfen.

B) Messmethode, Apparatur und Material

Zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit (A.G.) von Einkristallen wurde folgende Apparatur benutzt (Abb.1): Der Kristall liegt mit einer plangeschliffenen Fläche bekannter Orientierung auf einer Platte, die einen kreisförmigen Ausschnitt von 14 mm besitzt. Durch eine Düse, die sich in einem Abstand von 4 mm senkrecht unter diesem Ausschnitt befindet, strömt unter konstantem Druck eine bestimmte Menge

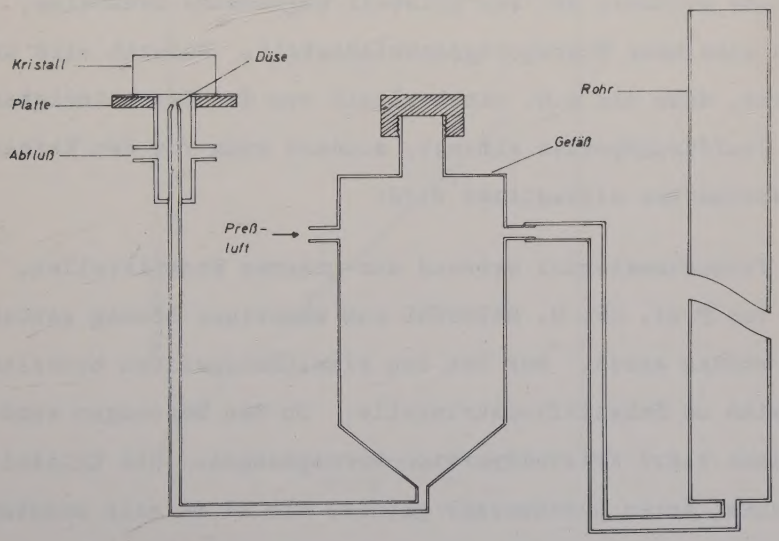


Abb. 1 Schema der Apparatur

Lösungsmittel an die Kristallfläche, die im Bereich des Plattenausschnittes angelöst wird. Das gleichmässige Ausströmen des Lösungsmittels wird durch eine 94 cm hohe Wassersäule erreicht, die im Gefäss, welches das Lösungsmittel enthält, einen konstanten Überdruck erzeugt. Der Wassersäule wird durch Pressluft das Gleichgewicht gehalten. Die Düse ist so geöffnet, dass bei 20° C 100 ml Wasser in 45 Sekunden an den Kristall strömen.

Der Vorteil der benutzten Apparatur gegenüber den z.B. von A. KÖRBS (1907) und C.L. WAGNER (1910) angewandten Verfahren, bei denen der Kristall in das Lösungsmittel eingehängt wird, besteht darin, dass stets frisches Lösungsmittel an den Kristall gebracht wird und damit ein grosser Konzentrationsgradient zwischen Kristall und Lösungsmittel aufrecht erhalten wird. Dieser starke Konzentrationsgradient und das Anströmen der Kristallfläche bewirken ein rasches Abführen der vom Kristall abgelösten Bausteine, also eine hohe Transportgeschwindigkeit. Dadurch wird erreicht, dass die A.G. nicht allein von der Geschwindigkeit des Stofftransportes abhängt, sondern auch von den Kristalleigenschaften mitbestimmt wird.

Das Versuchsmaterial bestand aus grossen Einkristallen, die von Prof. Dr. S. HAUSSÜHL aus wässriger Lösung gezüchtet worden waren. Nur bei den Alkalihalogeniden handelte es sich um Schmelzflusskristalle. Zu den Messungen wurden optisch klare Kristallpartien herangezogen. Die Kristallflächen, deren Durchmesser grösser als 14 mm sein mussten,

wurden vor jedem Versuch mit Schleifkorund der mittleren Korngrösse 10μ ("M 10") und gesättigter wässriger Lösung als Schleifflüssigkeit plangeschliffen.

Die Kristalle wurden mit einer bestimmten Menge Wasser, im allgemeinen 20 bis 100 ml, angelöst, vor und nach dem Versuch gewogen und so der erlittene Gewichtsverlust der Kristalle bestimmt. Die vom Kristall abgelöste Substanzmenge ist der Wassermenge, die an den Kristall fliesst, proportional. Trägt man die Gewichtsverluste eines Kristalls in mg gegen die zugehörigen Wassermengen in ml auf, so erhält man eine Gerade, welche die Ordinate in einem Abstand f vom Koordinatenursprung schneidet. (Abb.2). Der Abschnitt f ist der Gewichtsverlust, der durch die Behandlung des Kristalls vor und nach dem Versuch (Anschleifen der Fläche, Abtrocknen des angelösten Kristalls)entsteht.

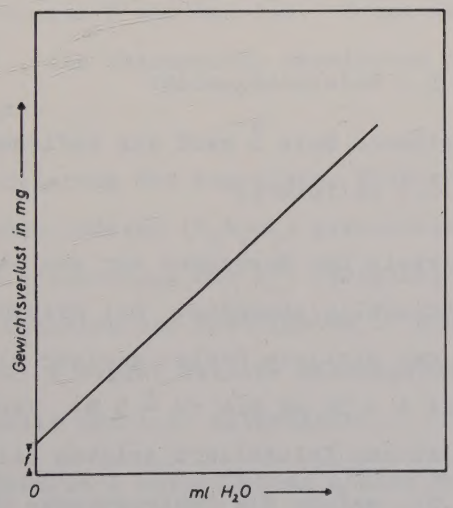


Abb. 2 Gewichtsverlust des Kristalls in Abhängigkeit von der Wassermenge.

Von den Messwerten ist daher noch das jeweilige f abzuziehen, um die während des Messprozesses abgelöste Substanzmenge unverfälscht zu erhalten.

Bei Kristallen hoher A.G. war die lineare Beziehung Gewichtsverlust in mg - Wasser in ml zunächst erfüllt; von einem gewissen Punkt ab nahm jedoch die vom Kristall abgelöste Substanzmenge stärker als linear zu. Das liegt daran, dass sich bei starkem Abbau des Kristalls eine grubenartige Vertiefung ausbildet, und infolge vergrösserter Angriffsfläche und geänderter Strömungsbedingungen mehr Substanz abgelöst wird.

Der Gewichtsverlust, den ein Kristall durch 100 ml Wasser bei den angegebenen Versuchsbedingungen erleidet, wird mit L bezeichnet und in mg angegeben. Dividiert man L durch das Molekulargewicht der betreffenden Substanz, so erhält man die Anzahl der abgelösten Mole, die mit $\overset{*}{L}$ bezeichnet sei:

$$\overset{*}{L} = L \text{ / Molekulargewicht}$$

Die Zahl der abgelösten Mole $\overset{*}{L}$ wird als Auflösungsgeschwindigkeit (A.G.) definiert.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen war von den Gewichtsverlusten L der Kristalle abhängig. Bei Kristallen mit $L > 50$ mg betrug der mittlere Fehler weniger als $\pm$ 3%, bei Kristallen mit $L < 50$ mg bis zu $\pm$ 5 %. Verschiedene Individuen der gleichen Kristallart zeigten keine Unterschiede in der A.G., welche die Fehlergrenzen überstiegen. Lediglich bei einem $Ca(COOH)_2$-Kristall war eine Abweichung festzustellen.

C) Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in Wasser

I) Messergebnisse

Die Messergebnisse der Auflösungsgeschwindigkeit von 38 verschiedenen Kristallen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Neben den Gewichtsverlusten L und den Auflösungsgeschwindigkeiten $\overset{*}{L}$, die sich auf die in Kapitel B angegebenen festen Versuchsbedingungen beziehen, sind auch die Löslichkeiten der untersuchten Substanzen für 20° C angegeben. l bedeutet die Löslichkeit in g Substanz pro 100 g Wasser, $\overset{*}{l}$ die Löslichkeit in Mol Substanz pro 100 g Wasser. Handelt es sich bei einem Kristall um ein Hydrat, z.B. $Sr(COOH)_2 \cdot 2\ H_2O$, so wird die Löslichkeit in g Hydrat pro 100 g Wasser angegeben, also in g $Sr(COOH)_2 \cdot 2\ H_2O$ pro 100 g Wasser. Analoges gilt für die molare Löslichkeit $\overset{*}{l}$. Die Löslichkeiten sind dem Tabellenwerk LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen. Soweit sie noch nicht bekannt waren, wurden sie vom Verfasser bestimmt. In Tabelle 1 sind weiterhin die Quotienten V aus den A.G. $\overset{*}{L}$ und den molaren Löslichkeiten $\overset{*}{l}$, die sogenannten normierten A.G. der Kristalle, aufgeführt.

Die Orientierung der angelösten Flächen wird durch die Millerschen Indizes $(h_1 h_2 h_3)$ gekennzeichnet. Bei Kristallen, die eine Anisotropie der A.G. zeigten, sind in Tabelle 1 nur die höchsten und niedrigsten $\overset{*}{L}$- und L- Werte angegeben. In Kapitel E werden weitere Messergebnisse zur Richtungsabhängigkeit der A.G. mitgeteilt.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Alaune werden in der von S. HAUSSÜHL (1961) benutzten Schreibweise abgekürzt. Z.B.: $KAl(SO_4) \cdot 12\ H_2O$ wird mit K-Al-S-Dh abgekürzt.

Tabelle 1

Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in Wasser bei 20 °C

L (Gewichtsverlust in mg/ 100 ml H_2O), $\overset{*}{L}$ (Zahl der abgelösten Mole/ 100 ml H_2O), l (Löslichkeit in g/ 100 g H_2O), $\overset{*}{l}$ (Löslichkeit in Mol/ 100 g H_2O), $V = \overset{*}{L}/\overset{*}{l}$ (Normierte Auflösungsgeschwindigkeit)

Kristall	Klasse	Fläche	L	$\overset{*}{L}.10^3$	l	$\overset{*}{l}$	$V.10^3$
$Sr(NO_3)_2$	23	(111)	185	0,879	71	0,337	2,61
$Ba(NO_3)_2$	23	(111)	40	0,153	9,0	0,0344	4,45
$Pb(NO_3)_2$	23	(111)	204	0,616	52	0,157	3,92
KH_2PO_4	$\bar{4}2$	(001)	92	0,675	22,7	0,167	4,06
		(100)	52	0,382			2,29
$NH_4H_2PO_4$	$\bar{4}2$	(001)	115	1,00	36,8	0,320	3,12
K_2SO_4	2/m m	(001)	57	0,327	11,1	0,0637	5,13
		(100)	51	0,293			4,60
Cs_2SO_4	2/m m	(001)	740	2,04	179	0,495	4,13

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kristall	Klasse	Fläche	L	$\overset{*}{L}.10^3$	l	$\overset{*}{l}$	$\gamma.10^3$
$NaClO_3$	23	(111)	310	2,91	96	0,901	3,24
$NaBrO_3$	23	(111)	98	0,684	36,4	0,241	2,69
		$(\overline{111})$	156	1,03			4,28
$NaNO_3$	$\bar{3}m$	(100)	350	4,12	88	1,03	3,97
CaS_2O_6	32	(100)	59	0,217	25,4	0,0935	2,32
		(111)	43	0,157			1,69
$.4\ H_2O$							
$Ca(COOH)_2$	2/m m	(001)	48,0	0,368	16,6	0,128	2,89
		(221)	15,8	0,121			0,95
$Sr(COOH)_2$	22	(001)	54,0	0,253	15,2	0,0712	3,55
$.2\ H_2O$		(110)	22,0	0,103			1,45

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kristall	Klasse	Fläche	L	$\overset{*}{L}.10^3$	l	$\overset{*}{l}$	$V.10^3$
$CN_3H_6Al(SO_4)_2$	$\bar{3}m$	(100)	47	0,121	67,5	0,174	0,697
$\cdot 6H_2O$		(001)	27	0,0698			0,40
$C_6H_4(COOH)(COOK)$	2/m m	(001)	36	0,176	8,4	0,0410	4,28
$C_2H_4NH_2SO_3H$	2/m	(001)	36,0	0,287	8,8	0,0703	4,09
		(010)	27,2	0,218			3,06
d-$C_4H_6O_6$	2	(0$\bar{1}$0)	178	1,19	139	0,926	1,28
		(100)	126	0,840			0,91
$C_{12}H_{22}O_{11}$	2	(101)	60	0,175	204	0,597	0,294
		(100)	38,0	0,111			0,186

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kristall	Klasse	Fläche	L	$\overset{*}{L}.10^3$	l	$\overset{*}{l}$	$V.10^3$
LiF	4/m 3	(100)	0,4	0,015	0,124	0,0048	3,2
NaF			18,0	0,428	4,15	0,0988	4,35
NaCl			190	3,26	36,2	0,620	5,25
NaBr			560	5,45	90,5	0,880	6,20
NaJ			1260	8,42	179	1,193	7,05
KCl			246	3,30	34,2	0,458	7,20
KBr			520	4,37	65,2	0,548	7,98
KJ			1280	7,72	144	0,868	8,88
RbCl			716	5,92	91,2	0,755	7,86
RbBr			848	5,12	103	0,623	8,23

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kristall	Klasse	Fläche	L	$\overset{*}{L}.10^3$	l	$\overset{*}{l}$	$V.10^3$
K-Al-S-Dh	m3	(111)	28,0	0,0592	11,1	0,0234	2,52
		(100)	36,2	0,0763			3,26
Rb-Al-S-Dh		(111)	9,5	0,0182	2,6	0,00498	3,65
Cs-Al-S-Dh		(111)	2,3	0,0040	0,74	0,0013	3,12
Tl-Al-S-Dh		(111)	23,5	0,0367	10,1	0,0158	2,32
NH_4-Al-S-Dh		(111)	28,0	0,0618	12,6	0,0278	2,22
		(100)	37,2	0,0821			2,95
CH_3NH_3-Al-S-Dh		(111)	74	0,158	39,4	0,0844	1,88
NH_3NH_2-Al-S-Dh		(111)	111	0,237	80	0,171	1,39
Rb-Al-Se-Dh		(111)	47	0,0767	16,2	0,0264	2,90
Cs-Al-Se-Dh		(111)	22,0	0,0332	5,0	0,0080	4,40
Cs-Fe-S-Dh		(111)	4,1	0,0069	1,95	0,0033	2,10

II) Diskussion

Bei der Auflösung eines Kristalls in Wasser werden die Kristallbausteine aus ihrem Gitterverband entfernt und in Lösung gebracht. Dazu ist ein Energieaufwand erforderlich, da bei der Auflösung erst die Bindungen, mit denen die Bausteine verknüpft waren, zerstört werden müssen. Die dazu nötige Energie, die in der Grössenordnung der Gitterenergie liegen muss, wird durch die Hydratation der Kristallbausteine geliefert.

Bei der Auflösung eines Kristalls können folgende Teilschritte unterschieden werden:

1. Adsorption der H_2O-Molekeln an die Kristalloberfläche,
2. Hydratation der Kristallbausteine und Zerstörung der Bindungen zwischen den Kristallbausteinen,
3. Desorption der hydratisierten Kristallbausteine,
4. Wegtransport der Reaktionsprodukte.

Die Hydratation stellt die eigentliche Reaktion zwischen Kristall und Lösungsmittel Wasser dar. Die Geschwindigkeit, mit der die Hydratation und das Herauslösen der Kristallbausteine aus dem Gitterverband geschieht, wird von den Eigenschaften der Bausteine, insbesondere Art und Lage der Bindungen im Kristall, der Struktur und den geometrischen Abmessungen des Gitters abhängen.

Die Geschwindigkeit des Transportvorganges hängt von den vorliegenden Versuchsbedingungen und den Eigenschaften der Lösungen ab, die bei der Auflösung der Kristalle entstehen.

W. NERNST und E. BRUNNER (1904) nahmen an, dass an der Kristallgrenzfläche die Gleichgewichtskonzentration zwischen flüssiger Mischphase und Festkörper unendlich schnell erreicht wird. Am Kristall soll sich eine ruhende Grenzschicht der Dicke δ_N ausbilden, durch welche der Stofftransport aufgrund von Diffusion erfolgt. Nach NERNST und BRUNNER ist die A.G. eines Kristalles gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = F \cdot \frac{D}{\delta_N} \cdot (c_s - c) \qquad (1)$$

Dabei ist:

- x = Menge des aufgelösten Stoffes
- F = Fläche
- D = Diffusionskoeffizient
- δ_N = Dicke der Grenzschicht
- c_s = Sättigungskonzentration der Lösung
- c = Konzentration in der Flüssigkeit ausserhalb der Grenzschicht.

Bei starker Rührung des Lösungsmittels bzw. beim Anströmen des Kristalls kann nicht mehr angenommen werden, dass die Grenzschicht der Dicke δ_N vollständig ruht. In Wirklichkeit bildet sich eine stationäre Strömungsgrenzschicht aus, die eine stationäre Konzentrationsverteilung in der Grenzschicht hervorruft. Bei laminarer Strömung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Dicke δ_N der NERNSTschen Diffusionsschicht, in welcher der Konzentrationsabfall $(c_s - c)$ stattfindet, und der Dicke δ_{Pr} der sogenannten PRANDTLschen Strömungsgrenzschicht (W.VIELSTICH 1953).

Es ist

$$\delta_N = \delta_{Pr} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{-1/3} \qquad (2)$$

Dabei ist v die kinematische Viskosität.
Der Quotient v/D, die sogenannte PRANDTLsche Zahl, liegt in der Grössenordnung von 1000. Das bedeutet, dass sich das Konzentrationsgefälle über etwa 1/10 der laminaren Strömungsgrenzschicht erstreckt. Die Dicke δ_{Pr} der PRANDTLschen Strömungsgrenzschicht hängt von der Strömungsgeschwindigkeit und der Versuchsanordnung ab und ist $\nu^{1/2}$ proportional.
Damit ergibt sich:

$$\delta_N \sim \nu^{1/6} \; D^{1/3} \qquad (3)$$

Für turbulente Strömungen, bei welchen der Stofftransport im wesentlichen durch turbulente Austauschvorgänge bewirkt wird, und erst bei sehr geringen Wandabständen Diffusionsprozesse ins Spiel kommen, findet man

$$\delta_N \sim \nu^n \; D^{1/3} \qquad (4)$$

n hängt von den Versuchsbedingungen ab und variiert zwischen 1/3 und 1/2.

NERNST und BRUNNER nahmen, wie oben erwähnt, an, dass die Sättigungskonzentration am Kristall praktisch unendlich schnell erreicht wird, und die A.G. daher allein von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt. Diese Annahme lässt sich jedoch nicht mit der Richtungsabhängigkeit der A.G. vereinbaren, die bei zahlreichen Kristallen beobachtet wurde (siehe Kapitel E). Diese Anisotropieeffekte zeigen, dass die A.G. von den Eigenschaften des Kristalls mitbestimmt werden. A. BERTHOUD (1912) liess daher die Forderung der

unendlich schnellen Gleichgewichtseinstellung an der Grenzfläche Kristall-Flüssigkeit fallen und ordnete den einzelnen Flächen eines Kristalls verschieden grosse Geschwindigkeitskonstanten zu. Er erkannte, dass die A.G. sowohl von den Eigenschaften des Kristalls wie von den Transportvorgängen abhängt.

Bei der in B) beschriebenen Versuchsanordnung bilden sich beim Anströmen des Kristalls mit Wasser Strömungswirbel aus. Das bedeutet, dass keine laminare, sondern turbulente Strömung vorliegt. Für den Gewichtsverlust L, den die Kristalle unter den in B) angegebenen Versuchsbedingungen erleiden, ergibt sich daher folgende Beziehung:

$$L = A \cdot \nu^{-n} \cdot D^{2/3} \cdot c_s \cdot p_\varphi \qquad (5)$$

Dabei ist A eine Konstante, die den Versuchsbedingungen Rechnung trägt, und p_φ ein Faktor, der vom Kristall und dessen Orientierung abhängt. Ist der Gewichtsverlust L allein durch die Transportgeschwindigkeit gegeben, dann ist $p_\varphi = 1$. Wird dagegen die Geschwindigkeit des Stofftransportes der Reaktionsgeschwindigkeit Kristall-Wasser vergleichbar, dann ist $0 < p_\varphi < 1$. Es ist aufgrund der benutzten Versuchsanordnung, die eine starke Durchmischung der Grenzschicht bewirkt, anzunehmen, dass bei den in Tabelle 1 aufgeführten Kristallen stets $p_\varphi < 1$ ist. Tatsächlich wurden bei einem Teil dieser Kristalle starke Anisotropien der A.G. beobachtet, die in Kapitel E) besprochen werden. Diese Effekte sind auf die unterschiedlichen, sich aus der Struktur der Kristalle ergebenden Eigenschaften der angelösten Flächen zurückzuführen. Wenn

die A.G. bereits bei e i n e m Kristall aus strukturellen Gründen variieren kann, ist anzunehmen, dass auch die A.G. verschiedener Kristallarten von den Kristalleigenschaften mitbestimmt wird. Weiterhin zeigt die bei Alkalihalogeniden und Kaliumdihydrogenphosphat beobachtete Herabsetzung der A.G. (siehe Kapitel D) durch Zusatz geringer Fremdstoffmengen zum Wasser, dass die Reaktionen an der Phasengrenze beeinflusst werden können und daher für die Geschwindigkeit der Gesamtprozesses mitverantwortlich sind.

Es ist zu erwähnen, dass A.B.SDANOWSKI (1958) die A.G. von NaCl, KCl, KBr, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und Zucker als rein diffusionsabhängig kennzeichnet. Bei $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und Rohrzucker waren jedoch von N. GROSS (1922), A.KÖRBS (1907) und A. JOHNSEN (1907) starke Anisotropien der A.G. festgestellt worden. Die A.G. von NaCl, KCl und KBr wurde durch Zusatz von Fremdstoffen zum Wasser herabgesetzt. Demnach wird die A.G. dieser Kristalle durch ihre Grenzflächeneigenschaften mitbestimmt.

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, variieren die Auflösungsgeschwindigkeiten $\overset{*}{L}$ der untersuchten Kristalle in einem Bereich, der sich über mehr als drei Zehnerpotenzen erstreckt. In Abb. 3 ist die A.G. $\overset{*}{L}$ gegen die molare Löslichkeit $\overset{*}{l}$ doppelt-logarithmisch aufgetragen. Aus der graphischen Darstellung ist zu ersehen, dass innerhalb von isotypen Reihen im engeren Sinn A.G. und Löslichkeit stets gleichsinnig verlaufen. Dieser Zusammenhang war nach Gl.(5) zu erwarten.

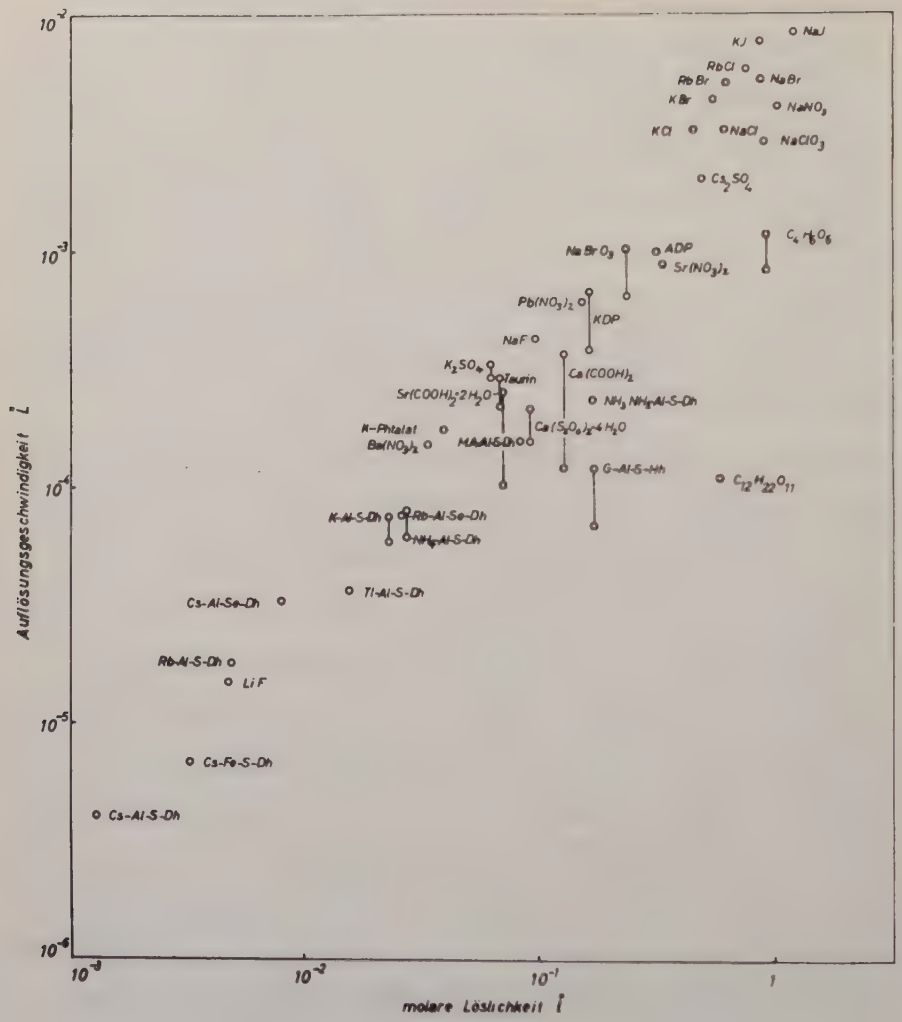


Abb. 3 Auflösungsgeschwindigkeit und molare Löslichkeit der untersuchten Kristalle in Wasser bei 20°C.

Bei Kristallen, die eine Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit zeigten, wurde der höchste und niedrigste $\vec{L}$-Wert eingetragen und durch eine Gerade verbunden.

Beispiele für dieses Verhalten liefern die Li- und Na-Halogenide, die K- und Rb-Halogenide, die Alaune mit Al als Kation und SO_4^{2-} als Anion, die Alaune Cs-Al-Se-Dh und Rb-Al-Se-Dh, die $Sr(NO_3)_2$-Gruppe, KH_2PO_4 und $NH_4H_2PO_4$, K_2SO_4 und Cs_2SO_4, $NaBrO_3$ und $NaClO_3$.

Innerhalb von isotypen Kristallreihen lässt sich daher das Auflösungsverhalten durch den Quotienten V aus der A.G. $\breve{L}$ und der molaren Löslichkeit $\breve{i}$, die normierte A.G. V, kennzeichnen.

Betrachtet man im Auflösungsgeschwindigkeits-Löslichkeits-Diagramm der Abb. 3 die Orte sämtlicher Kristalle unabhängig von ihrer Zugehörigkeit zu bestimmten Strukturtypen, so ist zu erkennen, dass im allgemeinen die A.G. mit der Löslichkeit zunimmt. Im einzelnen ergeben sich jedoch Abweichungen, welche auf den Einfluss von Struktur und Eigenschaften der Kristalle einerseits und der Eigenschaften der Lösungen (Diffusionskoeffizient, Viskosität) andererseits hinweisen.

Im folgenden wird das Auflösungsverhalten der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ, der Alaune und der $Sr(NO_3)_2$-Gruppe betrachtet, und die A.G. von Ionenkristallen einfacher Struktur mit der A.G. von komplizierter gebauten Kristallen, in denen organische Bausteine oder Kristallwasser vorliegen, verglichen.

a) Alkalihalogenide vom NaCl-Typ

Die Messergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt. Es ist zu erwarten, dass die A.G. umso geringer sein wird, je fester die Bindungen im Kristall sind. Ein Mass für die Bindungsfestigkeit im Kristall gibt die bei den Alkalihalogeniden gut bekannte Gitterenergie, die der Gitterkonstante 2 r (r kleinster Abstand entgegengesetzt geladener Bausteine) etwa umgekehrt proportional ist. Wie Tabelle 2 und Abb.4 zeigen, nimmt die normierte A.G. ν in der Tat mit steigender Gitterenergie U ab bzw. mit wachsendem Abstand r zu.

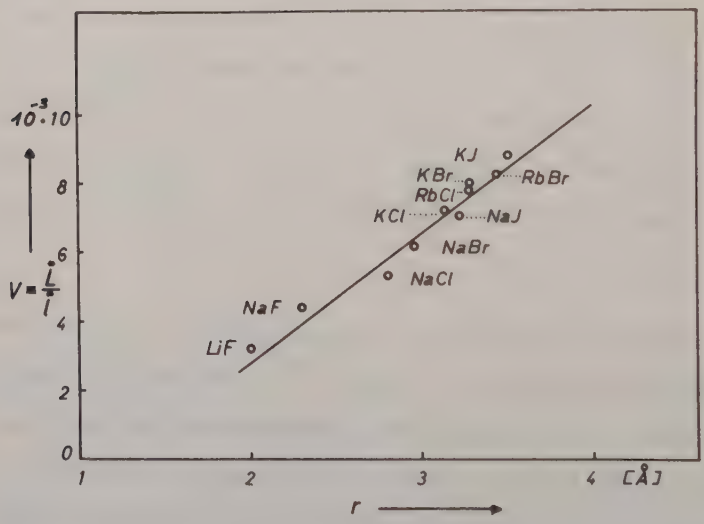


Abb. 4 Normierte Auflösungsgeschwindigkeit ν in Abhängigkeit vom Abstand · Kation-Anion r
(r = 1/2 Gitterkonstante)

Tab. 2 Normierte A.G. $\nu \equiv \overset{*}{L}/\overset{*}{l}$, Gitterenergie U und Abstand Kation-Anion r (r = 1/2 Gitterkonstante)

Kristall	$\nu \cdot 10^3$	U [kcal/Mol] [1)]	r [Å]
LiF	3,2	245	2,01
NaF	4,35	217	2,31
NaCl	5,25	185	2,81
NaBr	6,20	177	2,97
NaJ	7,05	166	3,23
KCl	7,20	169	3,14
KBr	7,98	163	3,29
KJ	8,88	154	3,52
RbCl	7,86	163	3,28
RbBr	8,23	157	3,43

1) Gitterenergien nach HUGGINS (1937)

b) Alaune

Die chemische Zusammensetzung der Alaune wird durch die Formel $A^{1+}\ B^{3+}\ (C^{6+}O_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ beschrieben. In die Positionen A, B und C können zahlreiche Elemente eintreten. Hier seien nur diejenigen Ionen angeführt, welche die Alaune aufbauen, deren A.G. gemessen wurde.

Es können eintreten:

In die Position A^{1+}: K, Rb, Cs, Tl, NH_4, CH_3NH_3, NH_3NH_2;

in die Position B^{3+}: Al, Fe;

in die Position C^{6+}: S, Se.

Weitere Ionen, welche als Bausteine in den Alaunen auftreten können, werden in einer Arbeit von S. HAUSSÜHL (1961) aufgeführt.

Sämtliche Alaune kristallisieren in der Raumgruppe Pa 3. H.LIPSON (1935) und C.A. BEEVERS und H. LIPSON (1934) wiesen nach, dass sich die Alaungruppe in drei Untergruppen unterteilen lässt, die sich strukturell etwas unterscheiden. Sie werden α-, β - und γ-Alaune genannt. Die strukturellen Unterschiede zwischen α- und β-Alaunen ergeben sich aus der verschiedenen Koordination um das einwertige Kation. Bei den α-Alaunen sind als Nachbarn erster Sphäre nur 6 Wassermolekeln vorhanden. Bei den β-Alaunen dagegen kommen als Nachbarn erster Sphäre zu diesen 6 Wassermolekeln noch 6 Sauerstoffe. Diese Erhöhung der Koordinationszahl des einwertigen Kations bei den β-Alaunen muss gegenüber den α-Alaunen eine allgemeine Verfestigung des Kristallgitters hervorrufen. Tatsächlich liegen die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} bei den β-Alaunen 15 % bzw. 50 % über denjenigen der α-Alaune (S. HAUSSÜHL 1961).

Wie die Abb. 5 zeigt, steigen innerhalb der Alaune mit Al in der Position B und S in der Position C A.G. und molare Löslichkeit gleichsinnig an. Die Selenat-Alaune Cs-Al-Se-Dh besitzen wesentlich höhere A.G. und Löslichkeiten als die entsprechenden Sulfat-Alaune.

Die Gitterkonstanten der untersuchten Alaune variieren nur um wenige Prozente. Bei den Alaunen lassen sich daher mit Hilfe der Gitterkonstanten keine Aussagen über Unterschiede in der Bindungsfestigkeit der Kristalle machen. Als Mass für die Bindungsfestigkeit kann aber innerhalb isotyper Kristallreihen die reziproke Kompressibilität K^{-1} herangezogen werden, die sich bei kubischen

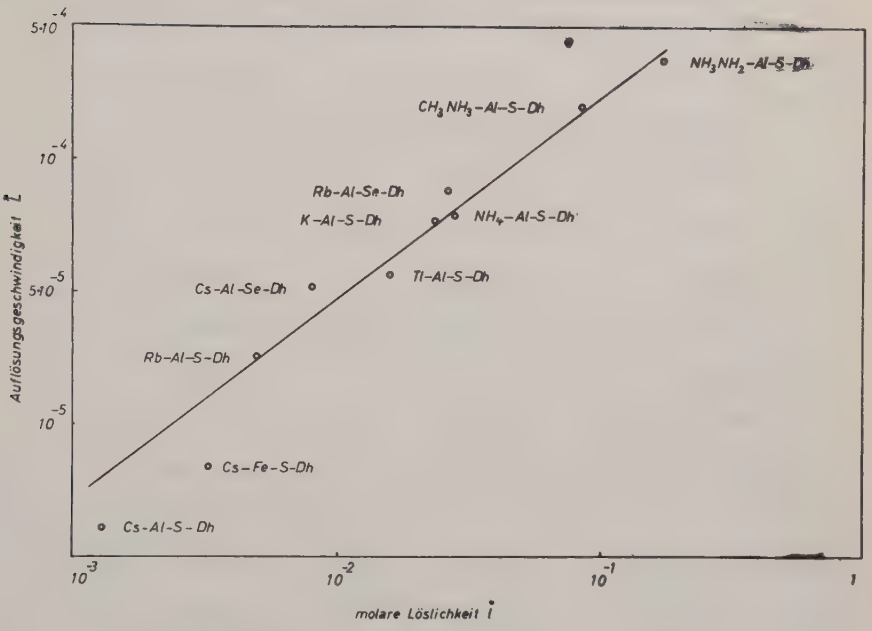


Abb. 5 Auflösungsgeschwindigkeit und molare Löslichkeit von Alaunen bei 20° C. Orientierung der Kristalle : (111)

Kristallen aus den elastischen Konstanten nach der Gleichung

$$K^{-1} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$$

berechnen lässt.

In Tabelle 3 sind die reziproken Kompressibilitäten K^{-1}, die mit den von S.HAUSSÜHL (1961) angegebenen elastischen Konstanten berechnet wurden, und die normierten A.G. der untersuchten Alaune aufgeführt. Es war zu erwarten, dass die V-Werte mit steigendem K^{-1} abnehmen würden. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, ist jedoch eine solche Korrelation keineswegs für alle Kristalle gegeben. Immerhin

Tab. 3 Normierte A.G. $\gamma = \frac{\pi L}{\pi l}$ bei 20° C und reziproke Kompressibilität K^{-1} $[10^{11}$ erg . $cm^{-3}]$ von Alaunen. Orientierung: (111)

Kristall	$\gamma \cdot 10^3$	K^{-1}
α K-Al-S-Dh	2,52	1,505
α Rb-Al-S-Dh	3,65	1,530
β Cs-Al-S-Dh	3,12	2,064
α Tl-Al-S-Dh	2,32	1,600
α NH_4-Al-S-Dh	2,22	1,566
β CH_3NH_3-Al-S.Dh	1,88	2,145
β NH_3NH_2-AlS-Dh	1,39	2,044
α Rb-Al-Se-Dh	2,90	1,473
α Cs-Al-Se-Dh	4,40	1,655
β Cs-Fe-S-Dh	2,10	2,002

lässt sich der strukturelle Unterschied zwischen α- und β-Alaunen qualitativ in ihrem Auflösungsverhalten erkennen. Während bei den beiden α-Alaunen Cs-Al-Se-Dh und Rb-Al-Se-Dh die normierte A.G. γ von Cs-Al-Se-Dh grösser ist, findet sich bei β-Cs-Al-S-Dh ein kleineres γ als bei α-Rb-Al-S -Dh.

c) Strontiumnitrat, Bariumnitrat und Bleinitrat

In der isotypen Reihe $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, die dem Flußspat strukturverwandt ist, wachsen A.G. und molare Löslichkeit gleichsinnig an. In Tabelle 4 sind die normierten A.G. $\mathcal{V}$ den Gitterkonstanten und reziproken Kompressibilitäten, die einer Arbeit von S. HAUSSÜHL (1963) entnommen wurden, gegenübergestellt.

Tab. 4 Normierte A.G. $\mathcal{V}$, Gitterkonstante a [Å] und reziproke Kompressibilität K^{-1} [10^{11} erg/cm^3] bei 20° C. Orientierung: (111)

Kristall	$\mathcal{V} \cdot 10^3$	a	K^{-1}
$Sr(NO_3)_2$	2,61	7,78	3,366
$Ba(NO_3)_2$	4,45	8,12	2,352
$Pb(NO_3)_2$	3,92	7,86	3,086

Aus Tab. 4 ist zu ersehen, dass mit steigender Gitterkonstante a bzw. mit abnehmender reziproker Kompressibilität K^{-1} die $\mathcal{V}$-Werte ansteigen. Es besteht also bei dieser Kristallreihe eine Korrelation zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und Bindungsfestigkeit.

d) Einfach gebaute Ionenkristalle und Kristalle mit organischen Bausteinen oder Kristallwasser

Aus Tabelle 5 ist zu ersehen, dass sich die A.G. von Kristallen verschiedener Zusammensetzung und Struktur, aber ähnlicher molarer Löslichkeit, stark unterscheiden können.

Tab. 5 Normierte A.G.$\mathcal{V} = \overset{*}{L}/\overset{*}{l}$ und molare Löslichkeit $\overset{*}{l}$ bei 20°C von Kristallen ähnlicher molarer Löslichkeit.

Kristall	Fläche	$\mathcal{V}.10^3$	$\overset{*}{l}$
$CaS_2O_6 \cdot 4\ H_2O$	(111)	2,32	0,0935
	(100)	1,69	
NaF	(100)	4,35	0,0988
$CN_3H_6Al(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$	(100)	0,697	0,174
	(001)	0,40	
NH_3NH_2-Al-S-Dh	(111)	1,39	0,171
KH_2PO_4	(001)	4,06	0,167
	(100)	2,29	
$C_{12}H_{22}O_{11}$	(100)	0,186	0,597
	(101)	0,294	
KBr	(100)	7,98	0,548
d-$C_4H_6O_6$	(0$\bar{1}$0)	1,28	0,926
	(100)	0,91	
$NaClO_3$	(111)	3,24	0,901
KJ	(100)	8,88	0,868

Es fällt auf, dass sich Kristalle mit komplizierten Strukturen und relativ grossen Bausteinen langsamer auflösen als einfach gebaute Ionenkristalle. Für die geringen A.G. der Kristalle $CaS_2O_6 \cdot 4\ H_2O$, $CN_3H_6Al(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$, NH_3NH_2-Al-S-Dh, $C_{12}H_{22}O_{11}$ und d-$C_4H_6O_6$ lassen sich folgende Gründe angeben:

Bei den Kristallen von d-Weinsäure und Saccharose liegen organische Molekülgitter vor, die durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte, vor allem Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (F. STERN und C.A. BEEVERS 1950, C.A. BEEVERS et.al.1952). Um diese grossen Moleküle aus dem Gitter herauslösen zu können, müssen ihre zahlreichen Verbindungen mit den benachbarten Bausteinen gelöst werden. Es ist daher anzunehmen, dass diese Vorgänge mehr Zeit beanspruchen als die Reaktion zwischen Wasser und den Ionenkristallen KJ und KBr. Weiterhin haben die hohen Viskositäten der Weinsäure- und Zuckerlösungen gemäss Gl. (5) verhältnismässig geringe Transportgeschwindigkeiten zur Folge. Die bei diesen Kristallen beobachteten Anisotropien der A.G. zeigen jedoch, dass die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses von den Grenzflächenreaktionen mitbestimmt wird.

Die Kristalle $CN_3H_6Al(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$, $CaS_2O_6 \cdot 4\ H_2O$ und NH_3NH_2-Al-S-Dh werden ebenfalls aus relativ grossen Bausteinen aufgebaut. Für die geringen Auflösungsgeschwindigkeiten $\overset{*}{L}$ dieser Kristalle scheinen vor allem die Wassermolekeln im Kristallgitter, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, verantwortlich zu sein.

Dass sich verhältnismässig einfach gebaute Ionenkristalle in der Regel schneller auflösen als komplizierter gebaute Kristalle mit organischen Bausteinen oder Kristallwasser im Gitter, kommt deutlich zum Ausdruck, wenn man die Mittelwerte der normierten A.G. vergleicht. Aus den normierten A.G. der Alkalihalogenide, der $Sr(NO_3)_2$-Gruppe, der Kristalle KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, K_2SO_4, Cs_2SO_4, $NaClO_3$, $NaBrO_3$ und $NaNO_3$ ergibt sich der Wert $\overline{V} = 5{,}1 \cdot 10^{-3}$, während man für die restlichen 18 Kristalle der Tabelle 1 ein $\overline{V} = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ findet.

D) Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit durch Fremdstoffe

Zur Mutterlauge zugesetzte Fremdsubstanzen können bereits in geringen Mengen Wachtumsgeschwindigkeit und Tracht der Kristalle verändern. Das wohl am längsten bekannte Beispiel hierfür ist das Auftreten von Oktaederflächen am Kochsalzkristall durch Zusatz von Harnstoff. Seitdem sind für viele Kristalle solche tra chtbeeinflussenden Lösungsgenossen gefunden worden (Beispiele finden sich z.B. in "Crystal Growth" von H.E. BUCKLEY 1951). Bei den hier zu besprechenden Messungen wurde - analog zur Kristallzucht in Gegenwart von Lösungsgenossen - eine Reihe von Kristallen nicht mit reinem Wasser, sondern mit wässrigen Fremdstofflösungen geringer Konzentration angelöst und der Einfluss der Fremdstoffe auf die A.G. geprüft. Die Messungen der A.G. von Kristallen in Wasser mit Fremdstoffzusatz wurden unter den in B angegebenen Normalbedingungen ausgeführt. Die Messergebnisse sind in den Tabellen 6 mit 10 zusammengestellt.

Wie den Tabellen zu entnehmen ist, wird die A.G. einer Reihe von Kristallen durch bestimmte Lösungsgenossen beträchtlich herabgesetzt. Die Wirksamkeit der Fremdstoffe ist spezifisch, d.h. ob und wie stark die A.G. vermindert wird, hängt vom Kristall und Lösungsgenossen ab. Der Einfluss von Lösungsgenossen auf Tracht und Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen wurde bisher als Wirkung einer flächenspezifischen Adsorption der zugesetzten Stoffe am Kristall erklärt (G.BLISNAKOV und E. KIRKOWA (1957),

Tab. 6 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen durch Fremdstoffzusatz

Kristall	Wirksame Zusätze	Unwirksame Zusätze
LiF	$PbCl_2$, $CuCl_2$	$CdCl_2$
NaF	$ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CdCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $PbCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$	$CaCl_2$, NaCl, KCl, RbCl
NaCl	$PbCl_2$, $CdCl_2$	$CuCl_2$, $MgCl_2$
NaBr	--	$PbCl_2$, $CdCl_2$
KCl	$PbCl_2$	$CdCl_2$
KBr	$PbCl_2$	$CdCl_2$
KJ	--	$PbCl_2$, $CdCl_2$
RbCl	$PbCl_2$	--
RbBr	$PbCl_2$	--
KH_2PO_4	$MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$	--
K-Al-S-Dh	--	$PbCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$
$Ca(COOH)_2$	--	$CdCl_2$, $MnCl_2$
$Sr(COOH)_2 \cdot 2 H_2O$	--	$PbCl_2$, $MnCl_2$

Tab. 7 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit der Kristalle NaF, NaCl, KCl, KBr, RbCl und RbBr durch Fremdstoffe
L'(Gewichtsverlust in mg/100 ml Fremdstofflösung) und L (Gewichtsverlust in mg/100 ml H_2O) bei 20°C
Konzentration der Lösungen: $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Kristall	Fremdstoff	L'	L	L'/L
NaF	$ZnCl_2$	4,0	18,0	0,22
	$ZnSO_4$	3,7		0,21
	$CdCl_2$	4,7		0,26
	$CoCl_2$	8,7		0,48
	$NiCl_2$	13,2		0,73
	$MnCl_2$	3,3		0,18
	$CuCl_2$	5,4		0,30
	$PbCl_2$	7,7		0,43
	$MgCl_2$	2,6		0,14
	$SrCl_2$	11,0		0,61
	$BaCl_2$	13,4		0,74
NaCl	$PbCl_2$	154	190	0,81
	$CdCl_2$	166		0,87
KCl	$PbCl_2$	170	246	0,69
KBr	$PbCl_2$	400	520	0,77
RbCl	$PbCl_2$	656	716	0,92
RbBr	$PbCl_2$	760	848	0,90

Tab. 8 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von Na F durch Fremdstofflösungen verschiedener Konzentration. L'(Gewichtsverlust in mg/100ml Fremdstofflösung)bei 20°C Konzentration der Lösungen in mol/l.

	L'						
mol/l	5	2,5	1	5	2,5	1,5	1,25
Fremdsalz	$.10^{-3}$	$.10^{-3}$	$.10^{-3}$	$.10^{-4}$	$.10^{-4}$	$.10^{-4}$	$.10^{-4}$
$ZnSO_4$	3,7	4,2	5,5	9,0	15,0		
$CdCl_2$	4,7	6,1	8,3	9,9	11,8		15,0
$CoCl_2$	8,7	10,3	11,9	13,0	14,2	16,0	
$MnCl_2$	3,3	4,3	7,1	9,3	11,1	13,4	
$CuCl_2$	5,4	6,2	7,3	10,5	17,0		
$PbCl_2$	7,7	7,7	7,7	8,7	11,0	12,2	
$SrCl_2$	11,0	11,0	11,0	11,8	12,6		13,7

Tab. 9 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von LiF durch Zusatz von Fremdstoffen zum Lösungsmittel Wasser. Bedingungen und Bezeichnungen wie in Tabelle 8.

	L'					
mol/l	5	1	5	2,5	1,25	6,22
Fremdsalz	$.10^{-3}$	$.10^{-3}$	$.10^{-4}$	$.10^{-4}$	$.10^{-4}$	$.10^{-5}$
$PbCl_2$	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,35
$CuCl_2$	0,13					

Tab. 10 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von KH_2PO_4 durch Zusatz von Fremdstoffen
L' und L der Flächen (100) und (001) bei 20° C.

		Fläche (100)			Fläche (001)		
Fremdstoff	c(mol/L)	L'	L	L'/L	L'	L	L'/L
$CuSO_4$	5.10^{-2}	44	52	0,84	82	92	0,89
$MgCl_2$	5.10^{-2}	47		0,90	85		0,92
$CaCl_2$	5.10^{-2}	41,0		0,79	82		0,89
$SrCl_2$	5.10^{-2}	30,8		0,59	74		0,81
$BaCl_2$	5.10^{-2}	22,0		0,42	68		0,74
	1.10^{-2}	22,0		0,42	74		0,81
	5.10^{-3}	22,4		0,43	76		0,83
	1.10^{-3}	38,6		0,74	80		0,87
	5.10^{-4}	49,2		0,95	90		0,98

O.KNACKE und I.N.STRANSKI (1956), W. KLEBER (1957)). Nach neueren Untersuchungen von M. HILLE, Ch. JENTSCH und I.N. STRANSKI (1964) ist es nicht mehr sicher, ob alle Phänomene der Trachtbeeinflussung so zu deuten sind. Die Verminderung der A.G. durch Lösungsgenossen ist jedoch ebenfalls als Adsorptionseffekt aufzufassen. Es ist anzunehmen, dass sich an der Kristallgrenzfläche Adsorptionsverbindungen zwischen den Fremdstoffen und den Kristallbausteinen ausbilden, welche die Auflösung des Kristalls behindern.

I) Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von Alkalihalogeniden durch Fremdstoffe.

Die Wirkung von Harnstoff auf die Auflösung von NaCl ist bereits von W. SCHNORR (1915) beschrieben worden. G .W. SEARS (1960) fand bei LiF durch Zusatz von Fremdstoffen, u.a. von $PbCl_2$, eine starke Hemmung des Auflösungsvorgangs. Aus den Messergebnissen (Tab. 6 mit 9) ist folgendes zu ersehen:

1. $PbCl_2$, dessen Einfluss auf Tracht und Wachstumgsgeschwindigkeit von Alkalihalogeniden schon lange bekannt ist (I.W.RETGERS 1892, T. YAMAMOTO 1938), setzte bei den Kristallen LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, RbCl und RbBr die A.G. herab. Die Wirksamkeit von $PbCl_2$ ist von Kristall zu Kristall verschieden. Sie nimmt im allgemeinen mit steigender A.G. $\overset{*}{L}$ ab, z.B. in der Reihe KCl, KBr, RbBr, RbCl. Bei KJ war keine Wirkung mehr zu beobachten. Die A.G. von NaCl wird durch $PbCl_2$ weniger stark gehemmt als die von KCl, obwohl beide Kristalle ähnliche A.G. $\overset{*}{L}$ besitzen.
2. $CdCl_2$ als Lösungsgenosse hemmte nur die A.G. von NaF und NaCl, während es sich bei LiF, NaBr, KCl, KBr und KJ als unwirksam erwies. Untersuchungen von P.J.DYBWAD (1965) zeigten, dass auch die Wachstumsgeschwindigkeit von KCl-Kristallen durch $CdCl_2$ weniger stark gehemmt wurde als durch $PbCl_2$. Bei NaCl hatte bereits I.W.RETGERS (1892) einen starken Einfluss von $CdCl_2$ auf die Wachstumseigenschaften festgestellt.

3, Bei NaF erwies sich eine Reihe von Lösungsgenossen als sehr wirksam. Dafür ist nicht nur die geringe A.G. von NaF verantwortlich, welche die Ausbildung von Adsorptionsverbindungen erleichtert, sondern auch die ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit des Fluorions. Wie Messungen mit $PbCl_2$, $SrCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$ und $CdCl_2$ als Lösungsgenossen zeigten, nimmt die Wirkung der Fremdstoffzusätze auf die A.G. mit steigender Konzentration zu (Abb. 6 mit 9).

Bei $PbCl_2$ und $SrCl_2$ wird etwa bei 10^{-3} molarer Konzentration ein Grenzwert der Wirksamkeit erreicht. Offenbar ist dann die Kristalloberfläche maximal mit den die A.G. hemmenden Adsorbenden belegt,und eine Erhöhung der Fremdstoffkonzentration leistet keinen weiteren Beitrag zur Verminderung der A.G. des Kristalls. Aus den Abbildungen ist zu ersehen, dass die Wirksamkeit der übrigen Fremdstoffe ebenfalls einem solchen Grenzwert zustrebt.

Versuche mit $ZnCl_2$ und $ZnSO_4$ und $CuCl_2$, $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ ergaben, dass diese Anionen für die Herabsetzung der A.G. von NaF von geringer Bedeutung sind. Über den unterschiedlichen Einfluss der untersuchten Lösungsgenossen kann keine allgemeine Aussage gemacht werden. Bei den Ionen der Nebengruppenelemente ist eine ähnliche Wirksamkeit von Zn^{2+} und Cd^{2+} einerseits und Co^{2+} und Ni^{2+} andererseits festzustellen.

Für den starken Unterschied in der Wirkung von $MgCl_2$ gegenüber $SrCl_2$ und $BaCl_2$ sind die unterschiedlichen Ionenradien verantwortlich. Wahrscheinlich wird die Hemmung der A.G. durch Adsorptionsverbindungen

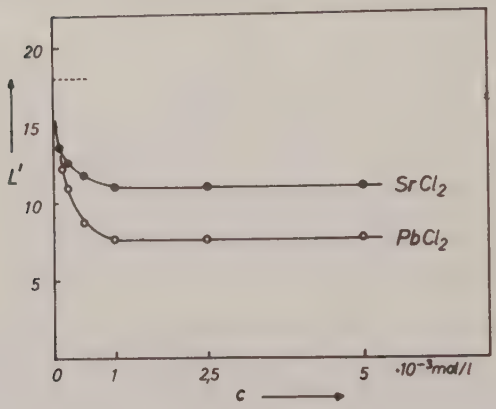


Abb. 6 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von NaF durch die Fremdstoffe $PbCl_2$ und $SrCl_2$.
L'(Gewichtsverlust in mg/100ml Fremdstofflösung) bei 20° C in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

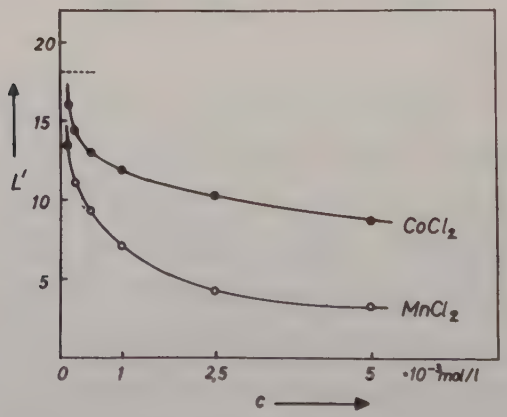


Abb. 7 Herabsetzung der Auflösungegeschwindigkeit von NaF durch die Fremdstoffe $MnCl_2$ und $CoCl_2$.
L'(Gewichtsverlust in mg/100 ml Fremdstofflösung)bei 20° C in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

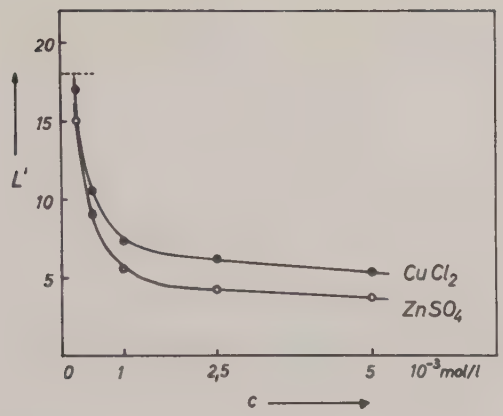


Abb. 8 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von NaF durch die Fremdstoffe $ZnSO_4$ und $CuCl_2$
L'(Gewichtsverlust in mg/100 ml Fremdstofflösung) bei 20° C in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

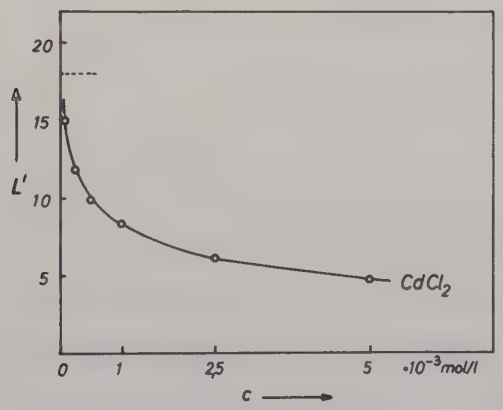


Abb. 9 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von NaF durch den Fremdstoff $CdCl_2$
L'(Gewichtsverlust in mg/100 ml Fremdstofflösung) bei 20° C in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

zwischen den Erdalkali-Ionen und den Fluor-Ionen des NaF-Kristalls verursacht. Überraschenderweise zeigte $CaCl_2$ als Lösungsgenosse keinen Einfluss.
Es sei darauf hingewiesen, dass die kugelsymmetrischen Ionen Zn^{2+} und Mn^{2+}, die ähnliche Ionenradien wie Mg^{2+} besitzen, eine ähnlich starke Wirkung wie Mg^{2+} zeigen. Von Zn^{2+} und Mn^{2+} sind schwerlösliche Fluoride bekannt, die wie MgF_2 im Rutilgitter kristallisieren.

II) Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von Kaliumdihydrogenphosphat durch Fremdstoffe.

Versuche, die A.G. von K-Al-S-Dh, $Ca(COOH)_2$ und $Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ durch Fremdstoffe zu beeinflussen, blieben erfolglos. Dagegen konnte bei KH_2PO_4-Kristallen eine Hemmung des Auflösungsprozesses durch $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ und $CuSO_4$ beobachtet werden. KH_2PO_4 weist eine starke Anisotropie der A.G. auf; die A.G. der Flächen (001) und (100) verhalten sich bei 20° C wie 1,8 : 1. Es wurde daher die Wirkung der Lösungsgenossen bei beiden Flächen untersucht. Die in Tabelle 10 aufgeführten Messungen ergaben, dass die Fremdstoffe die A.G. der Fläche (100) relativ stärker herabsetzen als die der Fläche (001). Für diese Anisotropie der Wirksamkeit, bei der sicher auch strukturelle Gründe mitspielen, dürften in erster Linie die Unterschiede in der A.G. der beiden Flächen massgebend sein. Bei der Fläche (100), der Fläche mit der geringeren A.G., können sich leichter Adsorptionsverbindungen ausbilden als bei der Fläche (001).

Die A.G. von KH_2PO_4 wird vermutlich durch Adsorptionsverbindungen zwischen den Kationen der Fremdstoffe und den $(H_2PO_4)^-$-Ionen gehemmt. Die Wirksamkeit der Erdalkali-Ionen wächst in der Reihenfolge Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die Beständigkeit der Phosphatverbindungen dieser Kationen zu.

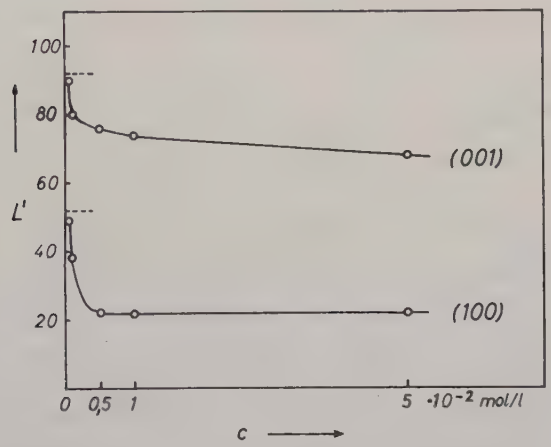


Abb. 10 Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit von KH_2PO_4 durch $BaCl_2$ als Fremdstoff
L'(Gewichtsverlust in mg/100 ml Fremdstofflösung) der Flächen (001) und (100) bei 20° C in Abhängigkeit von der $BaCl_2$ - Konzentration

Die A.G. in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungsgenossen wurde mit $BaCl_2$ als Fremdstoffzusatz untersucht (Abb.10). Wie schon bei den Messungen an NaF zu beobachten war, strebt die Wirksamkeit mit steigender Fremdstoffkonzentration einem Grenzwert zu, der bei der Fläche (100) bei einer $BaCl_2$-Konzentration von 5.10^{-3}mol/l erreicht wird.

F. Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit.

Die Abhängigkeit der A.G. von der Anordnung und Festigkeit der Bindungen kommt besonders deutlich in der Anisotropie der A.G. zum Ausdruck. Bei der Auflösung eines Kristalls wird die gittermässige Anordnung, die durch den Wachstumsprozess geschaffen wurde, zerstört und die Kristallbausteine in Lösung gebracht. Beim Wachstum und bei der Auflösung handelt es sich um zwei heterogene Reaktionen, die zwar entgegengesetzt gerichtet sind, bei denen aber die gleichen Reaktionspartner, nämlich Kristall und Lösungsmittel teilnehmen. Infolgedessen sind Korrespondenzen zwischen Auflösungs- und Wachstumsverhalten eines Kristalls zu erwarten.

Für einen Kristall, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, gilt der Satz von GIBBS und die davon abgeleitete Gleichung von G. WULFF (1901), wonach die gesamte freie Grenzflächenenergie bei gegebenem Volumen ein Minimum annimmt und die spezifische freie Grenzflächenenergie den Zentraldistanzen der Flächen proportional sind. Diese Beziehungen gelten streng nur für die sogenannte Gleichgewichtsform eines Kristalles. Es wird jedoch angenommen und durch experimentelle Untersuchungen (W.v. ENGELHARDT 1961) nahegelegt, dass auch die Wachstumsformen makroskopischer Kristalle gegenüber benachbarten Flächenlagen durch Minima der spezifischen freien Grenzflächenenergie ausgezeichnet sind.

Mit der Korrespondenz zwischen Habitus und Struktur der Kristalle befassten sich neben anderen BRAVAIS, I.D.H.DONNAY und D. HARKER (1937) und P. HARTMAN und W.G.PERDOK (1955).

Nach der Regel von BRAVAIS und ihrer allgemeineren Fassung von DONNAY und HARKER ist eine Fläche morphologisch umso wichtiger, je grösser ihre Netzebenenbelastung ist. Bei der Methode von HARTMAN und PERDOK werden an Hand der Kristallstruktur die Richtungen intensivster Bindung im Kristall, die sogenannten P.B.C.-Vektoren, aufgesucht und mit ihrer Hilfe eine Klassifikation der Flächen durchgeführt. Hauptwachstumsflächen müssen mindestens zwei P.B.C.-Vektoren enthalten. Flächen, die keine P.B.C.-Vektoren enthalten, werden beim Wachstum im allgemeinen nicht realisiert. Danach sind die Kristallbausteine, die in Hauptwachstumsflächen liegen, besonders fest gebunden. Es ist daher zu erwarten, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von Hauptwachstumsflächen geringer sein wird als die von Flächen, welche beim Wachstum nicht auftreten. Tatsächlich stellte F. BECKE (1890) aufgrund von Ätzversuchen an Fluorit fest, dass sich die Kristalle offenbar mit den Flächen geringster A.G. umgeben. Anisotropien der A.G. bei der Einwirkung von Säuren waren, wie A. KÖRBS (1907) mitteilt, bereits 1865 von LAVIZZARI an Kalkspat und 1863 von z.SALM -HORSTMAR an Quarz beobachtet worden. A. KÖRBS (1907) fand bei einer Reihe von Kristallen Anisotropien der A.G., wobei Wasser oder wässrige Lösungen als Lösungsmittel dienten. C.L. WAGNER (1910) stellte fest, dass zwischen Netzebenenbelastung, spezifischer freier Grenzflächenenergie und damit der Wachstumsgeschwindigkeit einerseits und der A.G. andererseits eine Korrelation bestehen müsse.

Im folgenden wird über eigene Messungen der Anisotropie der A.G. berichtet. Von den untersuchten Kristallen zeigten NaF, NaCl, $NaClO_3$, $NaNO_3$, $C_6H_4(COOH)(COOK)$ und $NH_4H_2PO_4$ keine Anisotropieeffekte. Dagegen war bei 12 Kristallen eine teilweise sehr starke Richtungsabhängigkeit der A.G. zu beobachten.

I) Strontiumformiat-Dihydrat

$Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ kristallisiert in der Kristallklasse 22 und in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Eine Strukturbestimmung wurde von J.-L.GALIGNE und I.FALGUEIRETTES (1961) durchgeführt. Die Gitterkonstanten sind:

a = 7,30 Å , b = 11,99 Å , c = 7,12 Å.

S. HAUSSÜHL (1963) beobachtete folgende morphologische Rangfolge der Flächen:

{110}, {011}, {010}, {021}, {111}, {1$\bar{2}$1}, {121}, {101}, {100}.

Bei Kugelwachstumsversuchen traten zusätzlich glatte Flächenpole von {012}, {1$\bar{1}$2}, {112}, {1$\bar{1}$1} auf.

An den nach der c-Achse leicht gestreckten Kristallen werden meistens nur die Forman {110}, {011}, {010} beobachtet. Die Messung der Zentraldistanzen der Flächen (110), (011) und (010) ergab für die Wachstumsgeschwindigkeiten W in Richtung der Flächennormalen folgendes Verhältnis:

$$W_{(011)} : W_{(010)} : W_{(110)} = 1{,}54 : 1{,}25 : 1.$$

Bei $Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ wurde der Verlauf der A.G. innerhalb einiger Zonen verfolgt, um einen genaueren Einblick in das

Auflösungsverhalten dieses Kristalles zu gewinnen. Die Messergebnisse, die unter den in B angegebenen Bedingungen erhalten wurden, finden sich in der Tabelle 11. Die Messwerte sind in den Abb. 11 mit 14 in Abhängigkeit vom Flächennormalenwinkel ψ aufgetragen und zu einem stetigen Kurvenzug verbunden. Nach dem NEUMANNschen Prinzip müssen die Kristalleigenschaften zumindest die Symmetrie des betreffenden Kristalls besitzen. Aus diesem Prinzip folgt , dass dort, wo Symmetrieachsen ausstechen, Extremwerte der untersuchten Kristalleigenschaft liegen müssen. Tatsächlich findet man (Abb. 11 mit 14), dass bei der Fläche (001) ein Maximum der A.G. liegt, während die Flächen (100) und (010) durch Minima der A.G. ausgezeichnet sind.
Nach den Beziehungen von GIBBS und WULFF sowie den Überlegungen von HARTMAN und PERDOK war zu erwarten, dass Flächen, die Minima der A.G. zeigen, zumindest im Anfangsstadium von Kugelwachstumsversuchen auftreten, und dass an Orten maximaler A.G. beim Wachstum keine Flächen gebildet werden. Diese Erwartungen konnten durch die Experimente bestätigt werden. Die Fläche (001) tritt selbst bei Kugelwachstumsversuchen nie auf, während die Flächen (110) und (010) am Kristall stets entwickelt werden.
Die Fläche (100), ebenfalls eine Fläche relativ minimaler A.G., tritt in der morphologischen Rangfolge gegenüber (110) und (010) zurück. Das ist verständlich, da (100) eine wesentlich höhere A.G. als die benachbarte Fläche (110) besitzt, die auch einer höheren Wachstumsgeschwindigkeit von (100) entspricht. Ausserdem befindet sich die Fläche (110) aufgrund ihrer geometrischen Lage in der Wachstumskonkurrenz gegenüber der Fläche (100) im Vorteil.

Tab. 11 Messergebnisse zur Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit von Strontiumformiatdihydrat. L (Gewichtsverlust in mg/100 ml H_2O) bei verschiedenen Orientierungen. Temperatur: 20° C.

Zone [100]			Zone [010]		
Fläche	gegen (010)	L	Fläche	gegen (100)	L
(010)	0°	23,5	(100)	0°	34,5
	1,5	24,8		10	44,0
	4	26,8		18	51,0
	7,5	32,0		21	52,4
	9	33,2		31	51,8
	13,5	36,0		40	52,2
	18	36,5	(101)	45°39'	52,2
	22,5	40,5		48	51,7
	25	40,5		58	52,2
	32	40,0		63	50,5
	33	41,0		66	51,0
	36	39,0		75	53,0
	37,5	39,0		85	53,9
(021)	40°10'	37,3	(001)	90°	54,0
	40,5	37,2			
	44,5	37,0			
	49,5	38,2			
	56	40,0			
(011)	59°17'	41,2			
	65	45,2			
	71	52,0			
	73	52,0			
	80	53,5			
(001)	90°	54,2			

Tab. 11 (Fortsetzung)

Zone [001]

Fläche	gegen(100)	L
(100)	0°	34,7
	5	37,4
	10	39,0
	15	37,0
	17	33,5
	22	32,7
	27	24,3
(110)	31°20'	22,0
	33	22,4
	34	23,0
	40	28,0
	47	30,4
	57	32,7
	68	33,2
	81	25,5
(010)	90°	23,5

Zone [1$\bar{1}$0]

Fläche	gegen(110)	L
(110)	0°	22,0
	7	28,0
	13	34,0
	24	38,7
	32	38,6
	35,5	39,0
(111)	41°5'	40,8
	44	40,5
	50	41,2
	57	47,6
	67,5	50,3
	77	50,4
	83	49,4
(001)	90°	54,2

Zone [1$\bar{1}$0]

Sektor (110)-(001)

Fläche	gegen(110)	L
	23°	39,0
(111)	41°5'	40,2

Sektor ($\bar{1}\bar{1}$0)-(00$\bar{1}$)

Fläche	gegen($\bar{1}\bar{1}$0)	L
	23°	51,9
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	41°5'	52,0

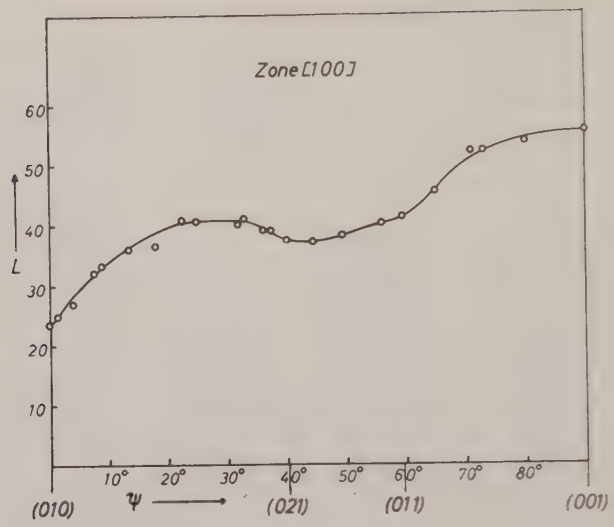


Abb. 11 **Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Sr(COOH)_2.2\,H_2O$.**
L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O) bei 20°C i.d.Zone [100]

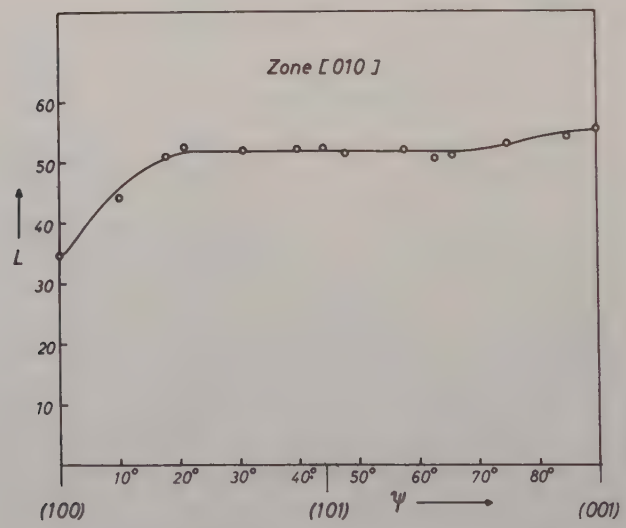


Abb. 12 **Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Sr(COOH)_2.2\,H_2O$.**
L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O) bei 20° C i.d.Zone [010]

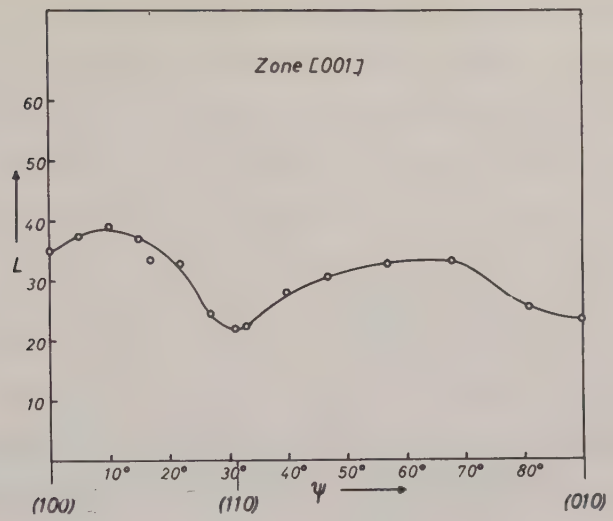


Abb. 13 Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$.
L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O)bei 20°C in d.Zone [001]

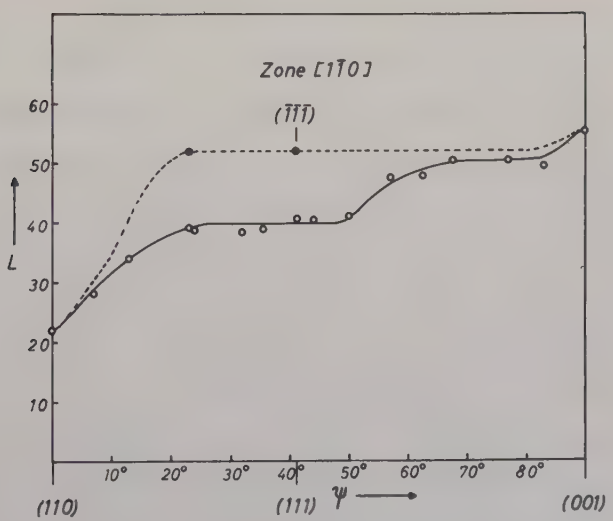


Abb. 14 Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$.
L(Gewichtsverlust in mg/100 ml H_2O) bei 20°C in der Zone [1$\bar{1}$0]

Die bisher betrachteten Flächen (100), (010), (001) und (110) gehörten jeweils zwei oder drei vermessenen Zonen an, so dass leicht entschieden werden konnte, ob ein Maximum oder Minimum der A.G. vorliegt. Bei Flächen, die nur einer der untersuchten Zonen angehören, ist diese Entscheidung nicht mehr so leicht zu treffen. Immerhin kann dann dem Kurvenverlauf entnommen werden, an welchen Stellen beim Wachstum eine Flächenentwicklung erwartet werden kann. So ist aufgrund des Auflösungsverhaltens von Strontiumformiat-Dihydrat in den Zonen [100] und [010] mit weiteren Flächenbildungen beim Wachstum zu rechnen. Tatsächlich treten, zumindest im Kugelwachstumsversuch, die Flächen (100), (021) und (011) auf. Die grosse morphologische Bedeutung der Fläche (011) ist allerdings im Auflösungsverhalten der Zone [100] nur schwach erkennbar.

Strontiumformiat-Dihydrat besitzt als rhombisch-disphenoidaler Kristall kein Symmetriezentrum. Es treten daher sowohl Rechts- wie Linksformen auf. Die Flächen allgemeiner Lage unterscheiden sich von ihren Gegenflächen (bzw. deren symmetrieäquivalenten Flächen) durch ihre Stellung in der morphologischen Rangfolge, wie beispielsweise die Formen $\{111\}$ und $\{1\bar{1}1\}$. Um zu prüfen, ob sich diese Unterschiede auch im Auflösungsverhalten zeigen, wurde zunächst die A.G. in der Zone $[1\bar{1}0]$ zwischen den Flächen (110) und (001) gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb 14 dargestellt. In diese Abbildung sind zwei weitere Messwerte eingetragen, die bei der Auflösung der entsprechenden Gegenflächen gefunden

wurden (in Abb 14 durch ausgefüllte Punkte gekennzeichnet). Wie Abb. 14 zu entnehmen ist, unterscheiden sich Fläche und Gegenfläche in ihrer A.G. Dabei ist hervorzuheben, dass die Fläche $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, die beim Wachstum gegenüber der Fläche (111) zurücktritt, eine höhere A.G. als Fläche (111) besitzt. Damit ist auch in diesem Fall die Korrelation von Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit erfüllt. Weiterhin wird durch die Unterschiede in der A.G. von Fläche und Gegenfläche (es sind Flächen allgemeiner Lage gemeint) die Abhängigkeit der A.G. von der Anordnung der Kristallbausteine besonders deutlich.

Zuletzt sei noch auf die ungewöhnlich hohe Anisotropie der A.G. von Strontiumformiat-Dihydrat hingewiesen. Die Gewichtsverluste L der Flächen (001), (011), (100), (010) und (110) bei 20°C verhalten sich wie 2,5 : 1,9 : 1,6 : 1,1: 1.

II) Calciumformiat

Calciumformiat kristallisiert in der rhombisch-dipyramidalen Klasse $\frac{2}{m}$ m. Seine Raumgruppe ist P c ab; die Gitterkonstanten (S.HAUSSÜHL 1963) bei 20° C sind:
a = 10,185 Å , b = 13,395 Å , c = 6,28 Å .
Die morphologische Rangfolge ist nach Kugelwachstumsversuchen von S. HAUSSÜHL (1963) die folgende:
{120}, {111}, {100}, {010}, {221}, {201}, {121}, {110}, {231}, {012}, {011}, {211}, {131}, {311}, {241}.

Tab. 12 Messergebnisse zur Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit von Calciumformiat.

L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O) bei verschiedenen Orientierungen. Temperatur: 20° C.

Zone [100]			Zone [010]		
Fläche	gegen(010)	L	Fläche	gegen(100)	L
(010	0°	25,9	(100)	0°	16,0
	7	41,8		8	24,6
	12	44,0		15	26,7
	20	49,0		23	25,6
	30	48,5		30	26,7
	38	49,1		35	28,0
	49	49,0	(201)	39°5'	27,5
	59	47,8		43	33,0
(011)	64°55'	47,5		53	38,0
	72	47,1		58	43,9
(012)	76°50'	45,7		70	47,0
	83	46,2		80	46,8
(001)	90°	47,7	(001)	90°	47,3

Tab. 12 (Fortsetzung)

Zone [001]			Zone [1$\bar{1}$0]		
Fläche	gegen(100)	L	Fläche	gegen(110)	L
(100)	0°	16,0	(110)	0°	24,0
	6	22,2		10	24,7
	13	27,8		20	23,8
	21	28,5		22	24,0
	30	28,4	(221)	32°52'	15,8
	35,5	28,2		39	19,2
(110)	37°14'	28,3		49	25,8
	40	28,1	(111)	52°17'	25,8
	48	25,7		53,5	26,5
	54	20,0		56	32,5
(120)	56°39'	19,8		59	42,3
	65	25,4		60	43,6
	73	28,0		70	46,3
	80	29,1		85	48,0
	85	2 8,0	(001)	90°	48,0
(010)	90°	27,2			

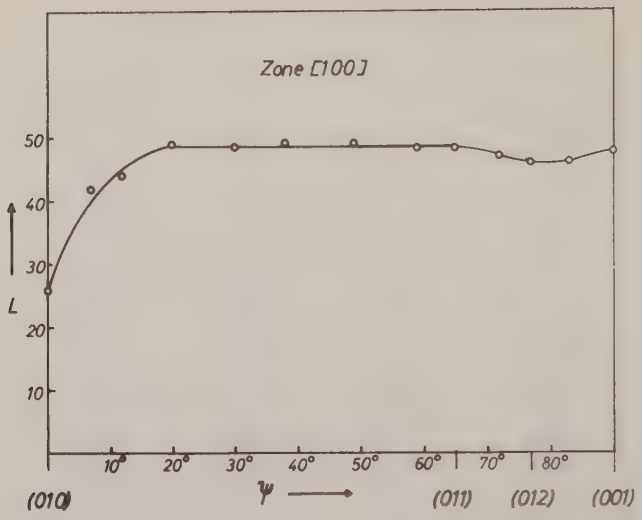


Abb. 15 Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Ca(COOH)_2$
L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O)bei 20°C in der Zone [100]

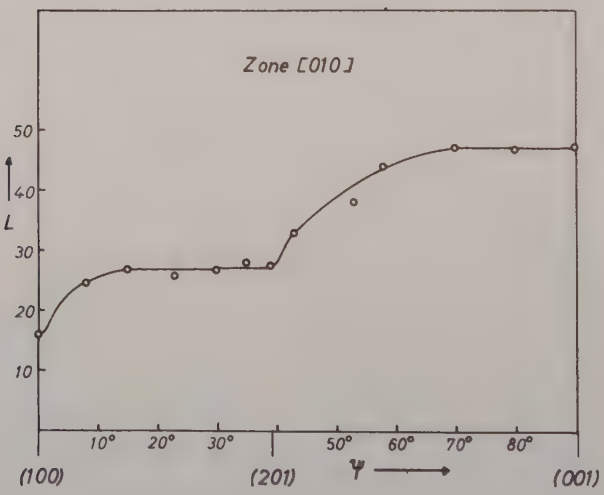


Abb. 16 Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Ca(COOH)_2$.
L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O)bei 20°C in der Zone [010]

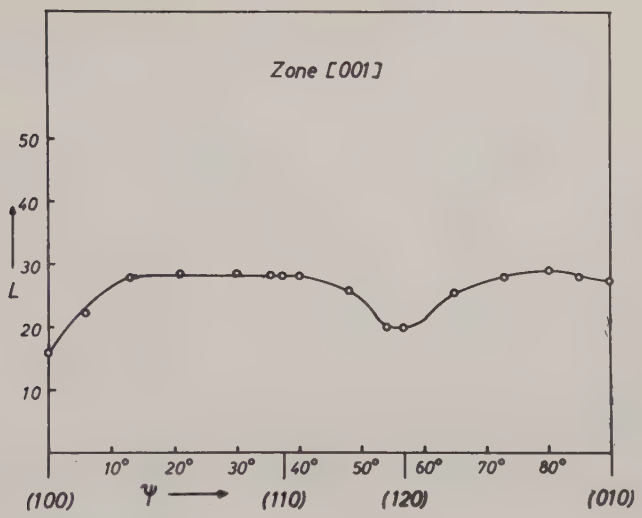


Abb. 17 Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Ca(COOH)_2$. L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O)bei 20°C in der Zone [001]

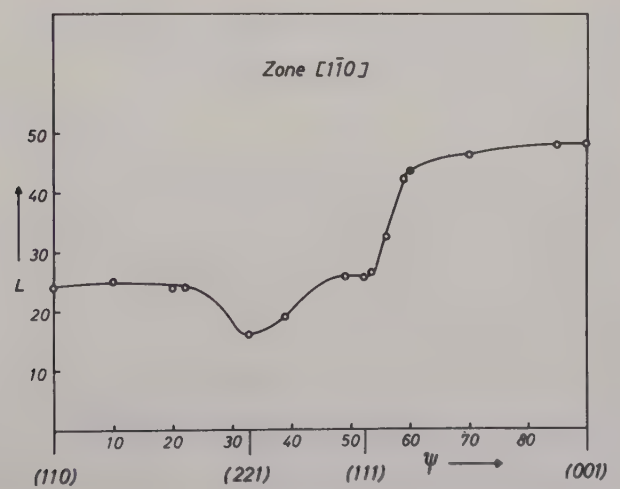


Abb. 18 Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit bei $Ca(COOH)_2$. L(Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O)bei 20°C in der Zone [1$\bar{1}$0]

Tab. 13 Netzebenenabstände d in Å, morphologische Rangfolge beim Wachstum (willkürliche Einheiten 0 bis 3) und Rangfolge aufgrund des Auflösungsverhaltens (willkürliche Einheiten 0 bis 3) von Flächen bei Calciumformiat.

Fläche	d	morphologische Rangfolge	Rangfolge aufgrund des Auflösungsverhaltens
(100)	5,1	3	3
(010)	6,7	3	3
(001)	3,1	0	0
(011)	2,8	1	0-1
(012)	3,0	1	1
(021)	4,5	0	0-1
(101)	2,6	0	0
(201)	3,9	2	2
(102)	2,9	0	0
(110)	4,1	1-2	1
(210)	4,8	0	0-1
(120)	5,6	3	3
(111)	4,8	3	2
(221)	3,0	2	3
(112)	1,4	0	0

Netzebenenabstände d einiger Flächen unter Berücksichtigung der Regeln von DONNAY und HARKER berechnet (Tab.13). Die Flächen, deren Netzebenenabstände angegeben werden, sind in folgende Gruppen eingeordnet: Pinakoidflächen, Prismen I., II. und III. Stellung und rhombische Dipyramiden. Um den Anwendungsbereich der Regeln von BRAVAIS und DONNAY und HARKER nicht zu überdehnen, werden die berechneten d-Werte der einzelnen Flächen nur innerhalb dieser Gruppen dem Wachstums- und Auflösungsverhalten gegenübergestellt. Bei einem Vergleich zwischen der Rangfolge der Flächen aufgrund ihrer Netzebenenabstände und der gefundenen morphologischen Rangfolge ist zu bedenken, dass vorliegende Hauptbindungsrichtungen nicht berücksichtigt sind. Weiterhin bleiben die Wachstumsbedingungen, die Tracht und Habitus eines Kristalls mitprägen, unberücksichtigt. Immerhin ergibt sich, wie aus Tab. 13 zu ersehen ist, eine im allgemeinen befriedigende Korrespondenz z wischen Netzebenenabstand, Wachstums- und Auflösungsverhalten von Calciumformiat.

Calciumformiat besitzt eine hohe Anisotropie derA.G. Die Gewichtsverluste L, die bei den Flächen (001) und (100) bei 20° C gemessen wurden, verhielten sich etwa wie 3 : 1. Eine hohe Anisotropie wird auch bei kristallphysikalischen Eigenschaften, insbesondere bei den elastischen Konstanten gefunden (S.HAUSSÜHL 1963). Es scheint also auch die A.G. der Regel über die Verknüpfung von Anisotropie-Effekten zu genügen (S.HAUSSÜHL 1963).

III. Guanidinaluminiumsulfat - Hexahydrat, Kaliumaluminiumsulfat-Dodekahydrat, Ammoniumaluminiumsulfat - Dodekahydrat, Taurin, d-Weinsäure, Saccharose, Calciumdithionat-Tetrahydrat, Kaliumdihydrogenphosphat, Kaliumsulfat und Natriumbromat.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 14 aufgeführt. Von den dort genannten Kristallen sei das Auflösungsverhalten folgender Substanzen hervorgehoben.

Guanidinaluminiumsulfat-Hexahydrat

Der tafelig-prismatische Habitus der Kristalle wird durch das Basispinakoid {001} und das hexagonale Prisma {100} geprägt. Die Gewichtsverluste L, die bei der Auflösung der Flächen (100) und (001) gemessen wurden, verhalten sich wie 1,7 : 1. $CN_3H_6Al(SO_4)_2.6\ H_2O$ besitzt eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach {001}, die, wie aus dem elastischen Verhalten hervorgeht, durch starke Bindungen in der Ebene (001) und verhältnismässig geringe Gitterkräfte in Richtung [001] hervorgerufen wird (S.HAUSSÜHL 1959). Da Spaltflächen Flächen relativ minimaler spezifischer freier Grenzflächenenergie sind, wird die starke Bevorzugung der Fläche (001) beim Wachstum und ihre geringe Auflösungsgeschwindigkeit verständlich.

Tab. 14 Anisotropie der Auflösungsgeschwindigkeit
L(Gewichtsverlust in mg/100 mg H_2O) bei 20°C

Kristall	Klasse	Fläche	L
$CN_3H_6Al(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$	$\bar{3}$ m	(100)	47,0
		(001)	27,0
K-Al-S-Dh	m 3	(100)	36,2
		(111)	28,0
NH_4-Al-S-Dh	m 3	(100)	37,2
		(111)	28,0
$C_2H_4NH_2SO_3H$	2/m	(001)	36,0
(Taurin)		(010)	27,2
d-$C_4H_6O_6$	2	(100)	126
(d-Weinsäure)		(010)	130
		(010)	178
$C_{12}H_{22}O_{11}$	2	(100)	38,0
(Saccharose)		(101)	60
$CaS_2O_6 \cdot 4\ H_2O$	32	(111)	43
		(100)	59
KH_2PO_4	$\bar{4}2$ m	(100)	52
		(101)	65
		(001)	92
K_2SO_4	$\frac{2}{m}$ m	(001)	57
		(100)	51
$NaBrO_3$	23	(111)	98
		(111)	156

Kaliumaluminiumsulfat-Dodekahydrat und Ammoniumaluminium-sulfat- Dodekahydrat

Bei beiden Alaunen lösen sich die (100) - Flächen rascher auf als die Flächen (111). Das Verhältnis $L_{(100)}:L_{(111)}$ beträgt für beide Kristallarten etwa 1,3:1. A.KÖRBS hatte bereits 1907 gefunden, dass sich bei K-Al-S-Dh die Fläche (100) rascher auflöst als die Fläche (111). Allerdings ist die von KÖRBS beobachtete Anisotropie wesentlich geringer. Die A.G. der Flächen (100) und (111) verhalten sich bei KÖRBS wie 103 : 100. Der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse ist vermutlich die verschiedene Messanordnung.
Die Fläche (100) ist bei K-Al-S-Dh und NH_4-Al-S-Dh im Endstadium des Wachstums gegenüber der Fläche (111) stark zurückgedrängt. Damit ergibt sich auch bei diesen beiden Alaunen eine Korrespondenz zwischen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit.

Kaliumdihydrogenphosphat

An den prismatischen, stark nach [001] gestreckten Kristallen, die der tetragonal - skalenoedrischen Kristallklasse angehören, finden sich als Hauptwachstumsflächen das tetragonale Prisma {100} und die tetragonale Dipyramide {101} .
Die Bevorzugung dieser Formen kann von P.HARTMAN (1956) mit Hilfe von P.B.C.-Vektoren erklärt werden. Es war zu erwarten, dass die A.G. der Fläche (001) am höchsten, die der Fläche (100) am geringsten sein würde. Diese Vermutung wird durch die Messergebnisse bestätigt. Es verhalten sich

bei 20° C $L_{(001)} : L_{(101)} : L_{(100)}$ wie 1,77 : 1,25 : 1.

d- Weinsäure

Die Kristalle der d-Weinsäure gehören der Kristallklasse 2 an. Von A. JOHNSEN (1907) war festgestellt worden, dass sich bei d- Weinsäure die Fläche $(0\bar{1}0)$ schneller auflöst als die Fläche (010). Weitere Untersuchungen zur Anisotropie der A.G. dieser Substanz hat A. KÖRBS (1907) vorgelegt, der allerdings die Flächen (010) und $0\bar{1}0)$ unberücksichtigt liess.

Die Messergebnisse (Tab. 14) bestätigen die Beobachtung von JOHNSEN. Die Gewichtsverluste L der Flächen $(0\bar{1}0)$ und (010) verhalten sich wie 1,37 : 1.

Die Kristalle von d-Weinsäure besitzen entsprechend ihrer Kristallklasse in Richtung [010] eine polare zweizählige Achse. Das bedeutet, dass die Anordnung der atomaren Bausteine in den Flächen (010) und $(0\bar{1}0)$ - betrachtet in Richtung $[0\bar{1}0]$ bzw. [010] - einander nicht gleichwertig ist. Infolgedessen werden die Flächen (010) und $(0\bar{1}0)$ sich in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten unterscheiden, wie hier durch die Unterschiede in der A.G. der beiden Flächen gezeigt wird.

Natriumbromat

Natriumbromat gehört der kubischen Kristallklasse 23 an und kristallisiert meist als Tetraeder aus. Die Kristalle besitzen kein Symmetriezentrum; die dreizähligen Achsen

sind polar. Nachdem sich bei Strontiumformiatdihydrat und d-Weinsäure bereits Unterschiede in der A.G. von Fläche und Gegenfläche ergeben hatten, war zu prüfen, ob sich dieser Effekt auch bei $NaBrO_3$, das eine verhältnismässig einfache Kristallstruktur besitzt, nachweisen lässt. Es zeigte sich tatsächlich, dass die Wachstumsfläche (111) und ihre Gegenfläche ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) durch verschiedene A.G. gekennzeichnet sind. Die L-Werte der Flächen ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) und (111) verhalten sich wie 1,59 : 1. Damit ist auch hier gezeigt, dass der Anordnung der Bausteine eine grosse Bedeutung für die Geschwindigkeit der Auflösung zukommt.

F) Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit

Bei den Kristallen NaF, NaCl, KCl, KBr, K-Al-S-Dh, $Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ und $Ca(COOH)_2$ wurde die Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit zwischen 10° C und 40° C gemessen. Die Messergebnisse sind in den Tabellen 15 und 16 aufgeführt und in den Abb. 19 mit 24 graphisch dargestellt.

Wie aus den thermoelastischen Konstanten und den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von Kristallen hervorgeht, bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10° C bei genügend grosser Entfernung vom Schmelzpunkt bzw. von einem Umwandlungspunkt nur eine äusserst geringe Aufweitung des Gitters. Die Festigkeit der Bindungen zwischen den Kristallbausteinen bleibt damit praktisch unverändert. Dagegen nimmt in der flüssigen Phase der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur zu, die Viskosität ab. Weiterhin steigt bei vielen Substanzen die Löslichkeit mit der Temperatur an, was eine Erhöhung des Konzentrationsgefälles in der Grenzschicht bewirkt. Die Zunahme der A.G. mit der Temperatur, wie sie aus den Messergebnissen zu ersehen ist, ist also vor allem auf die Erhöhung der Transportgeschwindigkeit gemäss Gl. (5) zurückzuführen. Dementsprechend findet man bei den Kristallen NaF, NaCl und $Ca(COOH)_2$, deren Löslichkeit nur schwach mit der Temperatur ansteigt, eine geringere Temperaturabhängigkeit als bei den übrigen Kristallen.

Tab. 15 Messergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von den Kristallen NaF, NaCl, KCl, KB r, K-Al-S-Dh, $Sr(COOH)_2.2H_2O$ und $Ca(COOH)_2$.
L (Gewichtsverlust in mg/100 ml Wasser)

NaF
Fläche (100)

°C	L
10	14,4
15	16,4
20	18,0
26	21,1
31	24,7
37	29,1
40	30,4
46	35,6

NaCl
Fläche (100)

°C	L
8	144
12	156
15	162
20	190
25	218
27	226
31	244
36	274
42	312

KCl
Fläche (100)

°C	L
8	190
12	212
15	222
17	234
20	246
23,5	282
26	310
30	354
36	434
42	502

Tab. 15 (Fortsetzung)

KBr

Fläche (100)

°C	L
8	374
14	448
17	494
20	520
23	596
26	664
30	762
35	900
42	1086

K-Al-S-Dh

Fläche (111)

°C	L
9	14,5
15	20.0
16	21,3
18	24,0
20	28,0
26	39,0
30	52
33	62
38	79
43	102

Tab. 15 (Fortsetzung)

$Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$

Fläche (110)		Fläche (001)	
°C	L	°C	L
10	12,2	10	31,0
14	15,0	14	39,5
18	19,5	18	48,2
20	22,0	20	54,0
26	37,0	25	68
30	45,3	30	84
36	65,0	35	103
40	78	40	130

$Ca(COOH)_2$

Fläche (001)		Fläche (010)		Fläche (100)	
°C	L	°C	L	°C	L
10	34,5	10	20,5	10	10,0
14	38,2	12	22,5	13	11,8
20	47,7	16	24,8	16	13,1
27	60,5	20	27,5	20	16,0
30	64,5	24	33,6	26	22,7
36	78	30	43,5	30	27,0
40	87	34	50	34	34,1
44	96	40	61	41	46,5
				43	50

Tab. 16 L(Gewichtsverlust in mg/100 ml), l(Löslichkeit in g/100g H_2O) und normierte Auflösungsgeschwindigkeit $V = \tilde{L}/\tilde{l}$ der Kristalle NaF, NaCl, KCl, KBr, K-Al-S-Dh, $Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$ und $Ca(COOH)_2$ bei 10, 20, 30und 40° C.
Die L-Werte wurden den Kurven der Abb. 19 bis 24 entnommen.

NaF Fläche (100)

° C	L	l	$V.10^{-3}$
10	14,5	4,15	3,50
20	18,0	4,18	4,32
30	23,8	4,20	5,66
40	31,0	4,22	7,35

NaCl Fläche (100)

° C	L	l	$V.10^{-3}$
10	150	36,0	4,17
20	190	36,2	5,25
30	240	36,4	6,59
40	302	36,6	8,25

KCl Fläche (100)

° C	L	l	$V\text{-}10^{-3}$
10	200	31,2	6,40
20	252	34,6	7,28
30	344	37,4	9,20
40	480	40,2	11,95

Tab. 16 (Fortsetzung)

KBr Fläche (100)

°C	L	l	$V.10^{-3}$
10	400	59,5	6,72
20	520	65,2	7,98
30	752	70,3	10,70
40	1040	76,1	13,67

K-Al-S-Dh Fläche (111)

°C	L	l	$V.10^{-3}$
10	15,0	$7,3_5$	2,04
20	28,0	11,1	2,52
30	51,5	15,4	3,35
40	88	21,1	4,17

$Sr(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$

	Fläche (001)			Fläche (110)	
°C	l	L	$V.10^{-3}$	L	$V.10^{-3}$
10	13,0	30,5	2,34	10,5	0,81
20	15,2	54,0	3,55	22,0	1,45
30	18,2	86	4,72	45,0	2,47
40	21,4	127	5,93	80	3,74

Tab. 16 (Fortsetzung)

$Ca(COOH)_2$

		Fläche (001)		Fläche (010)		Fläche (100)	
°C	l	L	$V.10^{-3}$	L	$V.10^{-3}$	L	$V.10^{-3}$
10	16,4	34,5	2,10	20,2	1,24	10,0	$0,60_9$
20	16,6	47,7	2,88	27,5	1,66	16,0	$0,96_5$
30	16,8	65,0	3,87	42,7	2,54	28,0	1,67
40	17,0	87	5,11	61,5	3,62	44,5	2,62

Tab. 17 Q_{10}-Werte der normierten Auflösungsgeschwindigkeit

Kristall	Fläche	Q_{10}
NaF	(100)	1,3
NaCl	(100)	1,2
KCl	(100)	1,3
KBr	(100)	1,3
K-Al-S-Dh	(111)	1,3
$Sr(COOH)_2.2\ H_2O$	(001)	1,4
	(110)	1,6
$Ca(COOH)_2$	(001)	1,3
	(010)	1,4
	(100)	1,6

Abb. 19

Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von NaCl und KCl

L (Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O)

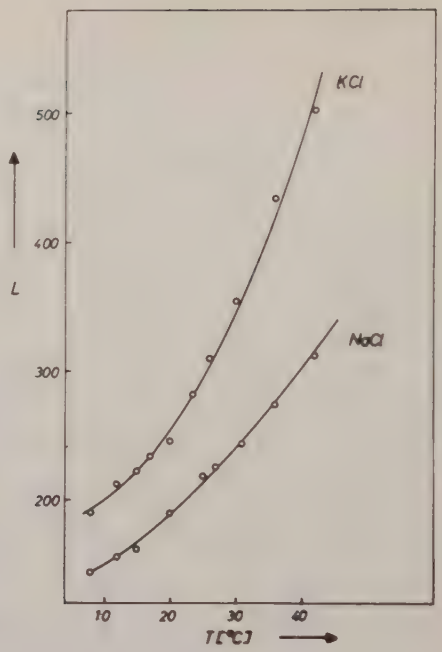
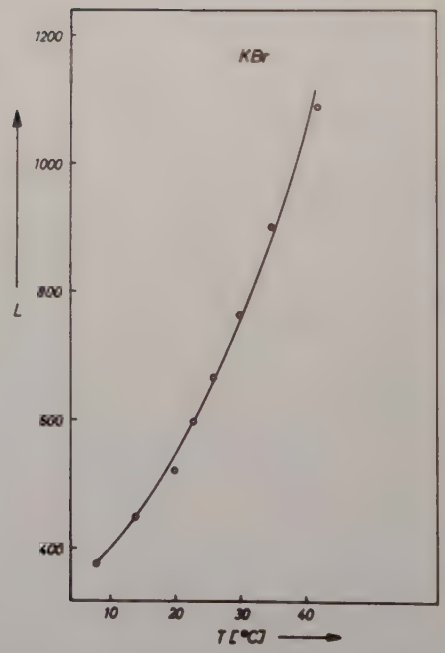


Abb. 20

Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von KBr

L (Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O)



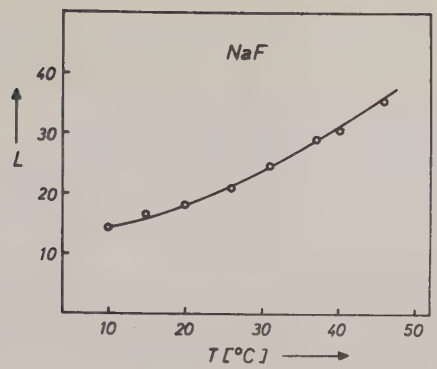


Abb. 21 Temperaturabhängigkeit der Auflosungsgeschwindigkeit von NaF
L (Gewichtsverlust in mg/100 ml H_2O)

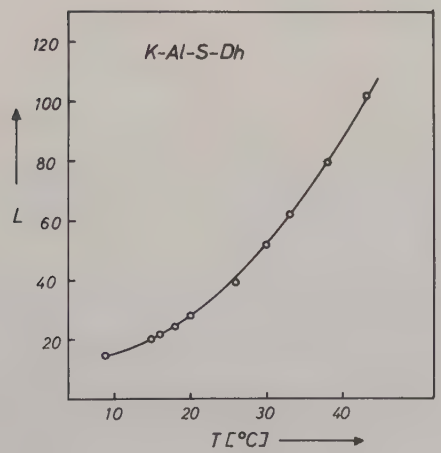


Abb. 22 Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von K-Al-S-Dh
L (Gewichtsverlust in mg/100 ml H_2O)

Abb. 23

Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von $Sr(COOH)_2 . 2\,H_2O$

L (Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O) bei (110) und (001)

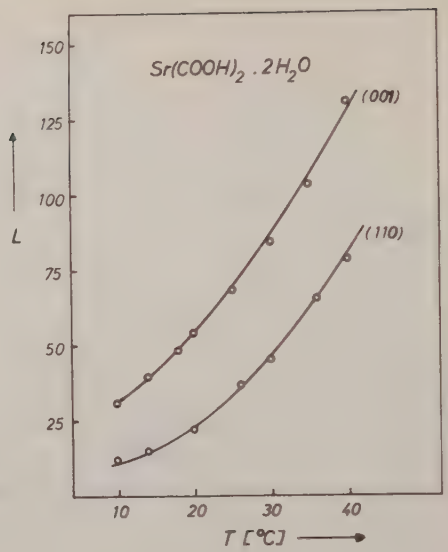
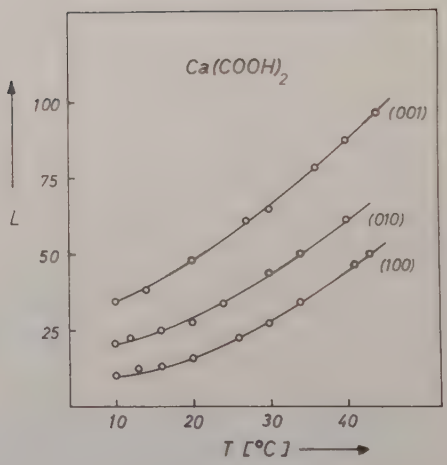


Abb. 24

Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von $Ca(COOH)_2$

L (Gewichtsverlust in mg/100ml H_2O) bei (100),(010)u.(001)



Die mittleren Q_{10}-Werte der normierten A.G. γ (Faktor, um den die normierte A.G. γ bei einer Temperaturerhöhung von 10° C zunimmt) liegen zwischen 1,2 und 1,6 (Tabelle 17). Diese Werte sind für Reaktionen charakteristisch, bei denen Diffusionsprozesse beteiligt sind.

Bei den Kristallen $Sr(COOH)_2 \cdot 2\ H_2O$ und $Ca(COOH)_2$, die durch eine hohe Anisotropie der A.G. ausgezeichnet sind, wurde die Temperaturabhängigkeit der A.G. der Flächen (001) und (110) bzw. (001), (010) und (100) untersucht. Man findet, dass die Flächen mit der geringsten A.G., Fläche (110) und (100), grössere Q_{10}-Werte besitzen als die anderen Flächen der beiden Kristalle. Der Grund für dieses Verhalten ist vermutlich der, dass es bei diesen Flächen einer grösseren Aktivierungsenergie bedarf, um die bereits weitgehend hydratisierten Kristallbausteine vollständig vom Kristall abzulösen.

Von der Angabe einer Aktivierungsenergie, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der A.G. nach der Beziehung von ARRHENIUS formal berechnen liesse, wird abgesehen, weil sich eine so gewonnene Aktivierungsenergie im wesentlichen nur auf die Transportvorgänge, nicht aber auf den gesamten Auflösungsprozess bezieht.

G) Zusammenfassung

1. Es wurde von 38 Einkristallen verschiedener chemischer Zusammensetzung die Auflösungsgeschwindigkeit, definiert als die Zahl der von 100 ml Lösungsmittel in einer bestimmten Zeit bei festen Versuchsbedingungen abgelösten Mole Kristallsubstanz, in Wasser bei 20° C gemessen. Dabei wurden folgende Regeln gewonnen:
Innerhalb streng isotyper Kristallgruppen steigt die Auflösungsgeschwindigkeit mit zunehmender molarer Löslichkeit an. Der Quotient aus Auflösungsgeschwindigkeit und molarer Löslichkeit, normierte Auflösungsgeschwindigkeit genannt, nimmt bei den untersuchten Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ und bei der $Sr(NO_3)_2$-Gruppe mit wachsender Gitterenergie bzw. reziproker Kompressibilität ab.
Einfach gebaute Ionenkristalle weisen in der Regel eine höhere normierte Auflösungsgeschwindigkeit auf als komplizierte Kristallgitter, in denen H_2O-Moleküle oder organische Verbindungen als Bausteine vorliegen.

2. Bei den Kristallen LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, RbCl, RbBr und KH_2PO_4 ergab sich eine teilweise sehr starke Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit durch Zusatz von bestimmten Fremdstoffen zum Lösungsmittel Wasser. Diese Erscheinung wurde als Adsorptionseffekt gedeutet. Der Einfluss der Fremdstoffe wächst mit ihrer Konzentration und strebt einem Grenzwert der Wirksamkeit zu. Bei KH_2PO_4 hemmten die Fremdstoffe

die Auflösungsgeschwindigkeit der Fläche (100) stärker als die der Fläche (001).

3. Bei 12 Kristallarten wurde eine Anisotropie der A.G. festgestellt, die auf die strukturbedingte, unterschiedliche Anordnung der Kristallbausteine und die daraus resultierenden verschiedenen Eigenschaften der Flächen zurückzuführen ist. Zwischen der Morphologie der Kristalle und der Auflösungsgeschwindigkeit ihrer Flächen ergab sich ein enger Zusammenhang, der bei Strontiumformiatdihydrat und Calciumformiat genauer untersucht wurde: Hauptwachstumsflächen zeigen relative Minima der Auflösungsgeschwindigkeit, während in Richtungen maximaler Auflösungsgeschwindigkeit keine Flächen auftreten. Auch bei den übrigen Kristallen war stets eine Korrelation zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Auflösungsgeschwindigkeit zu beobachten.

4. Der Quotient aus Auflösungsgeschwindigkeit und molarer Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu. Für diese Zunahme ist in erster Linie die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprozesse verantwortlich.

5. Die vorliegenden Ergebnisse, vor allem die Anisotropie-Effekte und die Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen, zeigen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von den Kristalleigenschaften mitbestimmt wird.

Herrn Professor Dr. S. Haussühl, meinem hochverehrten Lehrer, danke ich sehr für die Überlassung des Themas, sein nicht nachlassendes anregendes Interesse und für die zahlreichen wertvollen Kristalle. Weiterhin danke ich Herrn Professor Dr. W. v. Engelhardt, dem Direktor des Mineralogischen Institutes der Universität Tübingen, für die Überlassung eines Arbeitsplatzes.

H) L i t e r a t u r

BECKE,F.: Aetzversuche am Fluorit.Tscherm.min.-petr. Mitt. 11 (1890) 349

BEEVERS,C.A. and LIPSON,H.: Crystal structure of the alums. Nature 134 (1934) 327

BEEVERS,C.A. et.al.: The crystal structure of sucrose. Acta Cryst. 5 (1952)689

BERTHOUD,A.: Theorie de la formation des faces d'un cristal. J.de Chimie Physique 10 (1912) 624

BLJSNAKOV,G. und KIRKOVA,E. : Einfluss der Adsorption auf das Kristallwachstum. Z.physik.Chemie 206 (1957)251

BUCKLEY, H.E.: Crystal Growth. New York 1951

DONNAY,J.D.H. and HARKER,D.: A new Law of Crystal Morphology Extending the Law of Bravais. Amer.Miner. 22 (1937) 446

DYBWAD,J.P.: Persönliche Mitteilung (1965)

ENGELHARDT,W.v.: Beeinflussung des Kristallwachstums durch grenzflächenaktive Stoffe. Intern.Kongr. f. Grenzflächenaktive Stoffe, Bd.II,SektionB, (1961)202

GALIGNE,J.-L. et FALGUEIRETTES,I.: Structure atomique du formiate de strontium dihydraté. C.R.Acad.Sci.(Paris) 253 (1961)994

GROSS,N.: Die Bezugsfläche der Lösungsgeschwindigkeit für Gips. Zeitschr.Kristallogr. 57 (1922) 145

HARTMAN,P. and PERDOK,W.G.: On the Relations between Structure and Morphology of Crystals I.Acta Cryst. 8 (1955) 49. II.u.III.Ibid.8(1955) 521

HARTMAN,P.: The morphology of zirkon and potassium dihydrogene phosphate in relation to the crystal structure. Acta Cryst.9 (1956) 721

HAUSSÜHL,S.: Über das elastische Verhalten der Guanidin-Aluminium-Sulfat-Hexahydrat-Gruppe. Zeitschr. Kristallogr. 111 (1959) 321

" Kristallographie der Alaune I. Zeitschr.Kristallogr. 116 (1961) 371

" Physikalische Kristallographie von Calcium- und Cadmiumformiat. Zeitschr.Kristallogr.118(1963)33

" Das elastische Verhalten von Flußspat und strukturverwandten Kristallen. Phys.stat.sol. 3 (1963)1072

" Elastische und thermoelastische Konstanten von Strontiumformiat und Strontiumformiatdihydrat. Phys.stat.sol. 3 (1963) 1201

" Zur Physikalischen Anisotropie der Kristalle. Fortschr.Miner. 41 Heft 2 (1963) 155

HILLE,M., JENTSCH und STRANSKI,I.N.: Grenzflächenvorgänge an Natriumchloridkristallflächen in wässrigen Lösungen. Z.Naturforschg. 19a (1964) 133

HUGGINS,L.M.: J.chem Physics 5 (1937) 143

JOHNSEN,A.: Untersuchungen über Kristallzwillinge und deren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen. N.Jahrb.f.Min.usw. Beil. 23 (1907) 293

KLEBER,W.: Über flächenspezifische Adsorption und Solvatation. Z.physik.Chemie 206 (1957) 327

KNACKE,O. und STRANSKI,I.N.: Kristalltracht und Adsorption. Z.Elektrochem. 60 (1956) 816

KÖRBS A.: Über die abweichende Lösungsgeschwindigkeit verschiedenartiger Krystallflächen. Zeitschr.Kristallogr. 43 (1907) 433

LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen. II. B and 2.b. (1962)Lösungsgleichgewichte I.

LAVIZZARI: Nouveaux phénomènes des corps crystalisés Lugano 1865

LIPSON,H.: Existence of three alum structures. Nature 135 (1935) 912

NERNST,W. und BRUNNER,E.: Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Z.physik. Chemie 47 (1904) 52

RETGERS,I.W.: Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus V. Z.physik.Chemie 9 (1892) 267

SALM-HORSTMAR, Fürst zu: Pogg. Ann. 120 (1863) 334

SCHNORR,W.: Über die Auflösung von Chlornatriumkrystallen in harnstoffhaltigen Lösungen. Zeitschr.Kristallogr. 54 (1915) 289

SDANOWSKI,A.B.: Gesetzmässigkeiten in der Kinetik der Salzauflösung. Freiberger Forschungshefte A 123 (1958) 257

SEARS,G.W.: Dislocation Etchings. J.chem.Physics 32(1960)1317

STERN,F. and C.A. BEEVERS: T he Crystal Structure of Tartaric Acid. Acta Cryst. 3 (1950) 341

VIELSTICH,W.: Der Zusammenhang zwischen Nernst'scher Diffusionsschicht und Prandtl'scher Strömungsgrenzschicht. Z.f.Elektrochem.57 (1953) 646

WAGNER,C.L.: Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Salzen. Z.physik.Chemie 71 (1910)

WULFF,G.: Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. Zeitschr.Kristallogr. 34 (1901) 449

YAMAMOTO,T.: The Influence of Cations in Aqueous Solution on the Growth of Crystals. Sc.Pap. I.P.C.R. Vol. 35 (1938) 860 Kamagome, Hongo Tokyo

L e b e n s l a u f

Am 22. Dezember 1939 wurde ich in Berlin als Sohn des Physikers Dr. Theodor Müller und seiner Ehefrau Rosel, geborene Rösch, geboren. Von 1945 bis 1949 besuchte ich die Volksschulen in Erlangen und Marktredwitz, von 1949 bis 1951 das Realgymnasium in Gräfelfing bei München und von 1951 bis 1958 das Alte Realgymnasium in München. Dort legte ich im Sommer 1958 die Reifeprüfung ab. Anschliessend studierte ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München Naturwissenschaften und legte im Februar 1961 die Vorprüfung in Geologie ab. Im Sommersemester 1961 immatrikulierte ich mich an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Im Herbst 1961 begann ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr.S. Haussühl am Mineralogischen Institut in Tübingen mit einer Dissertation über die "Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen in Wasser", die im April 1965 abgeschlossen wurde.

Am 18. Oktober 1963 heiratete ich Fräulein Gerhild Wildhagen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Dres:

Angenheister, Autrum, Brauner, Bues, Dehm, v.Engelhardt, Faessler, Haussühl, Huisgen, Kortüm, Maucher, Menzer, Möllenstedt, G. Müller, Rüdorff, Schönenberg, Siedentopf, Weiskirchner, Wielandt.